

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Februar 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/015998 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 37/52**,
43/10, 43/56, 43/653 // (A01N 37/52, 47:24, 43:653,
35:04, 25:30) (A01N 43/10, 25:30) (A01N 43/56, 25:30)
(A01N 43/653, 35:04, 47:24, 25:30)

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PART-
NER**; Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009122

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. August 2004 (13.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 37 560.0 14. August 2003 (14.08.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BERGHAUS, Rainer**
[DE/DE]; Rotkehlchenweg 25, 67346 Speyer (DE).
SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse
30, 76829 Landau (DE). **STIERL, Reinhard** [DE/DE];
Jahnstrasse 8, 67251 Freinsheim (DE). **STRATHMANN,
Siegfried** [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Lim-
burgerhof (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

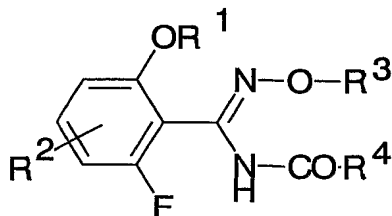
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF ALCOHOL-OXYALKYLATES IN THE FORM OF ADJUVANTS FOR BENZAMIDOXIME FUNGICIDAL
DERIVATIVES, APPROPRIATE AGENTS AND KITS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ALKOHOLALKOXYLATEN ALS ADJUVANS FÜR FUNGIZIDE BENZAMIDO-
XIM-DERIVATE, ENTSPRECHENDE MITTEL UND KITS



(57) Abstract: The invention relates to the use of alkoxyated
alcohols (alcohol-oxyalkylates) in the form of adjuvants for
improving fungicidal effect of benzamidoxime derivatives
of formula (I) such as, for example N-phenylacetyl-2-difluo-
romethoxy-5,6-difluorobenzamide-(O-cyclopropylmethyl]-oxime
or N-phenylacetyl-2-trifluoromethoxy-5,6-difluorobenza-
mide-(O-cyclopropylmethyl]-oxime. Appropriate agents and kits
are also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die
Verwendung von alkoxylierten Alkoholen (Alkoholalkoxylaten)
als Adjuvans zur Verbesserung der fungiziden Wirkung von
Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I) (I) wie beispielsweise

N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim oder N-Phenylacetyl-2-trifluorme-
thoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim. Die vorliegende Erfindung betrifft auch entsprechende Mittel und Kits.

WO 2005/015998 A1

Verwendung von Alkoholalkoxylaten als Adjuvans für fungizide Benzamidoxim-Derivate, entsprechende Mittel und Kits.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkoholalkoxylaten als Adjuvans für fungizide Benzamidoxim-Derivate, entsprechende Mittel, die wenigstens ein fungizides Benzamidoxim-Derivat und wenigstens ein Alkoholalkoxylat enthalten, sowie Kits,
10 die Benzamidoxim-Derivat und Alkoholalkoxylat in getrennten Behältnissen umfassen.

Neben der Optimierung der Wirkstoffeigenschaften kommt mit Blick auf eine industrielle Produktion und Anwendung dieser Wirkstoffe
15 der Entwicklung eines effizienten Mittels besondere Bedeutung zu. Durch eine sachgerechte Formulierung des oder der Wirkstoffe muß ein optimaler Ausgleich zwischen teils gegenläufigen Eigenschaften wie der biologischen Wirksamkeit, der Toxikologie, möglichen Einflüssen auf die Umwelt und den Kosten gefunden werden. Darüber
20 hinaus bestimmt die Formulierung zu einem erheblichen Maß die Haltbarkeit und den Anwendungskomfort eines Mittels. Die gilt auch für die aus der EP-A-1017670 (WO 99/14187), EP-A 805 148 (WO 96/19442) und EP-A 1 077 028 (WO 99/56549) bekannten fungiziden Benzamidoxim-Derivate.

25 Allgemein bekannt und landwirtschaftliche Praxis ist es, zwecks verbesserter Wirksamkeit Formulierungen bestimmte Hilfsstoffe zuzusetzen. Vorteilhafterweise können dadurch die Wirkstoffmengen in der Formulierung bei gleichbleibender Aktivität verringert
30 werden, wodurch Kosten minimiert und gegebenenfalls bestehende gesetzliche Regelungen eingehalten werden können. Auch gelingt es in Einzelfällen, das Wirkstoffspektrum zu vergrößern, indem Pflanzen, die ohne Zusatz nur in unzureichender Weise mit einem bestimmten Wirkstoff behandelt werden konnten, durch Zusatz bestimmter Hilfsstoffe einer entsprechenden Behandlung zugänglich
35 sind. Weiterhin kann die Leistungsfähigkeit unter ungünstigen Umweltbedingungen in Einzelfällen durch eine geeignete Formulierung erhöht werden. Mithin können auch Unverträglichkeiten verschiedener Wirkstoffe in einer Formulierung vermieden werden.

40 Derartige Hilfsstoffe werden gelegentlich auch als Adjuvantien bezeichnet. Es handelt sich oftmals um oberflächenaktive oder salzartige Verbindungen. Je nach Wirkungsweise können z.B. Modifikatoren, Aktuatoren, Dünger und pH-Puffer unterschieden werden.
45 Modifikatoren beeinflussen Benetzung, Haftung und Spreitung einer Formulierung. Aktuatoren brechen die wachsartige Pflanzencuticula auf und verbessern die Penetration des Wirkstoffs in die Cuticula

sowohl kurzfristig (im Minutenbereich) als auch langfristig (im Stundenbereich). Dünger wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat oder Harnstoff verbessern die Absorption und Löslichkeit des Wirkstoffs, und sie können antagonistische Verhaltensweisen von Wirkstoffen verringern. pH-Puffer werden herkömmlicherweise zur optimalen Einstellung des pH-Werts der Formulierung verwendet.

Im Hinblick auf die Aufnahme des Wirkstoffs in das Blatt können oberflächenaktive Substanzen als Modifikatoren und Aktuatoren wirken. Allgemein wird angenommen, dass geeignete oberflächenaktive Substanzen die effektive Kontaktfläche von Flüssigkeiten auf Blättern durch eine Verminderung der Oberflächenspannung erhöhen können. Darüber hinaus können bestimmte oberflächenaktive Substanzen die epicuticulären Wachse auflösen oder aufbrechen, was die Absorption des Wirkstoffs erleichtert. Ferner können einige oberflächenaktive Substanzen auch die Löslichkeit von Wirkstoffen in Formulierungen verbessern und damit eine Kristallbildung vermeiden oder diese zumindest hinauszögern. Schließlich können sie in bestimmten Fällen auch die Absorption von Wirkstoffen beeinflussen, indem sie Feuchtigkeit zurückhalten.

Adjuvantien vom oberflächenaktiven Typ werden in vielfältiger Weise für agrotechnische Anwendungen genutzt. Man kann diese in anionische, kationische, nicht-ionische oder amphotere Stoffgruppen unterteilen.

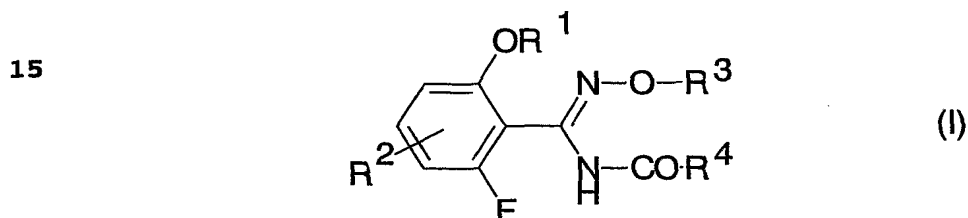
Traditionell werden Öle auf Petroleum-Basis als aktivierende Adjuvantien verwendet. In jüngster Vergangenheit setzte man auch Samenextrakte, natürliche Öle und deren Derivate, beispielsweise aus Sojabohnen, Sonnenblumen und Kokosnuss, ein.

Bei synthetischen oberflächenaktiven Substanzen, die üblicherweise als Aktuatoren verwendet werden, handelt es sich unter anderem um Polyoxyethylen-Kondensate mit Alkoholen, Alkylphenolen oder Alkylaminen, welche HLB-Werte im Bereich von 8 bis 13 aufweisen. In diesem Sinne nennt die WO 00/42847 beispielsweise den Einsatz bestimmter linearer Alkoholalkoxylate, um die Wirksamkeit agrotechnischer Biozidformulierungen zu steigern. Die WO 02/15697 beschreibt ebenfalls die Verwendung von Alkoholalkoxylaten als Adjuvans bei der Formulierung von Triazolpyrimidinen.

Aufgabe war es, die Wirksamkeit besagter Benzamidoxim-Derivate bei ihrer Anwendung zu verbessern.

Es wurde gefunden, dass alkoxylierte Alkohole eine besonders gute
 5 adjuvante Wirkung bei der Anwendung der Benzamidoxim-Derivate entfalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung
 10 von alkoxylierten Alkoholen (Alkoholalkoxylaten) als Adjuvans zur Verbesserung der fungiziden Wirkung von Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I)



20 wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

R¹ Difluormethyl oder Trifluormethyl;

25 R² Wasserstoff oder Fluor;

R³ C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyano substituiert sein kann, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-Alkyl;

30

R⁴ Phenyl-C₁-C₆-alkyl, welches am Phenylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann, oder

35 Thienyl-C₁-C₄-alkyl, welches am Thienylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann, oder

40 Pyrazolyl-C₁-C₄-alkyl, welches am Pyrazolylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann.

45 Zumindest ein Teil der zu verwendenden Alkoholalkoxylate ist an sich bekannt. Beispielsweise beschreiben die WO 01/77276 sowie die US 6,057,284 bzw. EP 0 906 150 geeignete Alkoholalkoxylate.

Auf die Beschreibung dieser Alkoholalkoxylate in diesen Druckschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen, womit die darin offenbarten Alkoholalkoxylate selbst und auch deren Herstellung Teil der vorliegenden Offenbarung sind.

5

Der Alkoholteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoholalkoxylate basiert in der Regel auf an sich bekannten Alkoholen oder Alkoholgemischen mit 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 9 bis 15 Kohlenstoffatomen. Hier sind insbesondere Fettalkohole mit etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatomen zu nennen. Viele dieser Fettalkohole werden bekanntermaßen zur Herstellung von nichtionischen und anionischen Tensiden eingesetzt, wozu die Alkohole einer entsprechenden Funktionalisierung, z.B. durch Alkoxylierung oder Glykosidierung, unterworfen werden.

15

Der Alkoholteil der zu verwendenden Alkoxylate kann geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein. Ist er linear, so sind insbesondere Alkohole mit 14 bis 20, beispielsweise mit 16-18 Kohlenstoffatomen zu nennen. Ist er verzweigt, so weist einer besonderen Ausführungsform zufolge die Hauptkette des Alkoholteils in der Regel 1 bis 4 Verzweigungen auf, wobei auch Alkohole mit höherem oder niedrigerem Verzweigungsgrad im Gemisch mit weiteren Alkoholalkoxylaten verwendet werden können, solange die mittlere Zahl der Verzweigungen des Gemisches im angegebenen Bereich liegt.

25

Der Alkoholteil der zu verwendenden Alkoxylate kann gesättigt oder ungesättigt sein. Ist er ungesättigt, so weist er einer besonderen Ausführungsform zufolge eine Doppelbindung auf.

30

Im Allgemeinen weisen die Verzweigungen unabhängig voneinander 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Besondere Verzweigungen sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder iso-Propyl-Gruppen.

35

Geeignete Alkohole und insbesondere Fettalkohole sind sowohl aus nativen Quellen, z.B. durch Gewinnung und erforderlichen- bzw. gewünschtenfalls durch Hydrolyse, Umesterung und/oder Hydrierung von Glyceriden und Fettsäuren, als auch auf synthetischem Weg, z. B. durch Aufbau aus Edukten mit einer geringeren Zahl an Kohlenstoffatomen erhältlich. So erhält man z. B. nach dem SHOP-Prozess (Shell Higher Olefine Process) ausgehend von Ethen Olefinfraktionen mit einer für die Weiterverarbeitung zu Tensiden geeigneten Kohlenstoffanzahl. Die Funktionalisierung der Olefine zu den entsprechenden Alkoholen erfolgt dabei z. B. durch Hydrofor-

45

mylierung und Hydrierung.

Olefine mit einer zur Weiterverarbeitung zu geeigneten Alkoholen geeigneten Kohlenstoffzahl können auch durch Oligomerisation von
5 C₃-C₆-Alkenen, wie insbesondere Propen oder Buten oder Gemischen davon, erhalten werden.

Weiterhin können niedere Olefine mittels heterogener saurer Katalysatoren, z. B. geträgerter Phosphorsäure, oligomerisiert und
10 anschließend zu Alkoholen funktionalisiert werden.

Eine allgemeine Synthesemöglichkeit zur Herstellung verzweigter Alkohole ist z.B. die Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Grignard-Reagenzien (Grignard-Synthese). Anstelle von Grignard-
15 Reagenzien können auch Aryl- oder Alkyl-Lithiumverbindungen eingesetzt werden, die sich durch ein höheres Reaktionsvermögen auszeichnen. Des weiteren können die verzweigten Alkohole durch Aldolkondensation erhalten werden, wobei die Reaktionsbedingungen dem Fachmann bekannt sind.
20

Die Alkoxylierung ergibt sich aus der Umsetzung mit geeigneten Alkylenoxiden, die in der Regel 2 bis 15 und vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Zu nennen sind hier insbesondere
25 Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid (BO), Pentylenoxid (PeO) und Hexylenoxid (HO).

Ein Typ zu verwendender Alkoholalkoxylate basiert auf einer Alkylenoxid-Art.
30

Ein weiterer Typ zu verwendener Alkoholalkoxylate basiert auf wenigstens zwei verschiedenen Alkylenoxid-Arten. Dabei ist es bevorzugt, mehrere Alkylenoxid-Einheiten einer Art als Block anzuordnen, so dass sich wenigstens zwei unterschiedliche Alkylenoxid-Blöcke ergeben, die jeweils aus mehreren Einheiten gleicher Alkylenoxide gebildet werden. Sofern derartige Blockalkoxylate verwendet werden, ist es bevorzugt, dass sich der Alkylenoxid-Teil aus 3 und insbesondere aus 2 Blöcken zusammensetzt.
35

Einem Aspekt zufolge ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoholalkoxylate ethoxyliert sind bzw. wenigstens einen Ethylenoxid-Block aufweisen. Einem weiteren Aspekt zufolge werden Ethylenoxid-Blöcke insbesondere mit Propylenoxid- oder Pentylenoxid-Blöcken kombiniert.
40
45

In Abhängigkeit von den für die Umsetzung gewählten Einsatzmengen an Alkylenoxid(en) sowie den Reaktionsbedingungen ergibt sich der jeweilige Alkoxylierungsgrad. Hierbei handelt es sich in der Regel um einen statistischen Mittelwert, da die Anzahl von Alkylen-
 5 oxid-Einheiten der aus der Umsetzung resultierenden Alkoholalkoxy-
 late variiert.

Der Alkoxylierungsgrad, d.h. die mittlere Kettenlänge der Poly-
 etherketten erfindungsgemäß zu verwendender Alkoholalkoxy-
 10 late kann durch das Molmengenverhältnis von Alkohol zu Alkylenoxid be-
 stimmt werden. Bevorzugt sind Alkoholalkoxy-
 late mit etwa 1 bis 100, bevorzugt etwa 2 bis 15, insbesondere 3 bis 12, vor allem 4
 bis 12 und besonders 5 bis 12 Alkylenoxid-einheiten.

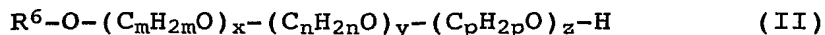
15 Die Umsetzung der Alkohole bzw. Alkoholgemische mit dem/den Alky-
 lenoxid(en) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfah-
 ren und in dafür üblichen Apparaturen.

20 Die Alkoxylierung kann durch starke Basen, wie Alkalihydroxide
 und Erdalkalihydroxide, Brönstedsäuren oder Lewissäuren, wie
 AlCl_3 , BF_3 etc. katalysiert werden. Für eng verteilte Alkoholalk-
 oxy-
 late können Katalysatoren wie Hydrotalcit oder DMC verwendet
 werden.

25 Die Alkoxylierung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Be-
 reich von etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt etwa 100 bis 220 °C. Der
 Druck liegt vorzugsweise zwischen Umgebungsdruck und 600 bar. Ge-
 wünschtenfalls kann das Alkylenoxid eine Inertgasbeimischung,
 30 z. B. von etwa 5 bis 60 %, enthalten.

Demnach sind die zu verwendenden alkoxylierten Alkohole insbeson-
 dere ausgewählt unter Alkoholalkoxylaten der Formel (II)

35



worin

40 R^6 für $\text{C}_5\text{-C}_{30}$ -Alkyl oder $\text{C}_5\text{-C}_{30}$ -Alkenyl steht;

m, n, p unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 2 bis 16,
 vorzugsweise für 2, 3, 4 oder 5 stehen;

45 x, y, z unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 100 ste-
 hen; und

$x+y+z$ einem Wert von 1 bis 100 entspricht,

sowie den unter Berücksichtigung obiger Ausführungen sich ergebenden Ausgestaltungen dieser Alkoholalkoxylate der Formel (II).

5

Gemäß einer besonderen Ausführungsform werden Alkoholalkoxylate der Formel (II) verwendet, worin $m = 2$ und der Wert von x größer als Null ist. Hierbei handelt es sich um Alkoholalkoxylate vom EO-Typ, zu denen vor allem Alkoholethoxylate ($m = 2$; $x > \text{Null}$; $y, z = \text{Null}$) und Alkoholalkoxylate mit einem an den Alkoholteil gebundenen EO-Block gehören ($m = 2$; $x > \text{Null}$; y und/oder $z > \text{Null}$). Von den Alkoholalkoxylaten mit einem an den Alkoholteil gebundenen EO-Block sind vor allem EO-PO-Blockalkoxylate ($m = 2$; $x > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $n = 3$; $z = 0$), EO-PeO-Blockalkoxylate ($m = 2$; $x > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $n = 5$; $z = 0$) und EO-PO-EO-Blockalkoxylate ($m, p = 2$; $x, z > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $n = 3$) zu nennen.

Bevorzugt sind EO-PO-Blockalkoxylate, bei denen das Verhältnis von EO zu PO (x zu y) 1:1 bis 4:1 und insbesondere 1,5:1 bis 3:1 beträgt. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad (Wert von x) in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10, der Propoxylierungsgrad (Wert von y) in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 2 bis 5. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PO-Einheiten beträgt in der Regel 2 bis 40, vorzugsweise 3 bis 25 und insbesondere 6 bis 15.

Weiterhin bevorzugt sind EO-PeO-Blockalkoxylate, bei denen das Verhältnis von EO zu PeO (x zu y) 2 : 1 bis 25 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 15 : 1 beträgt. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad (Wert von x) in der Regel 1 bis 50, vorzugsweise 4 bis 25 und insbesondere 6 bis 15, der Pentoxylierungsgrad (Wert von y) in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PeO-Einheiten beträgt in der Regel 1,5 bis 70, vorzugsweise 4,5 bis 29 und insbesondere 6,5 bis 17.

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform werden Alkoholalkoxylate der Formel (II) verwendet, worin $n = 2$, die Werte von x und y beide größer als Null und $z = 0$ sind. Auch hierbei handelt es sich um Alkoholalkoxylate vom EO-Typ, bei denen der EO-Block allerdings terminal gebunden ist. Zu diesen gehören vor allem PO-EO-Blockalkoxylate ($n = 2$; $x > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $m = 3$; $z = 0$) und PeO-EO-Blockalkoxylate ($n = 2$; $x > \text{Null}$; $y > \text{Null}$; $m = 5$; $z = 0$).

Bevorzugt sind PO-EO-Blockalkoxylate, bei denen das Verhältnis von PO zu EO (x zu y) 1:10 bis 3:1 und insbesondere 1,5:1 bis 1:6 beträgt. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad (Wert von y) in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10, der Propoxylierungsgrad (Wert von x) in der Regel 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 6 und insbesondere 1 bis 4. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PO-Einheiten beträgt in der Regel 1,5 bis 30, vorzugsweise 2,5 bis 21 und insbesondere 5 bis 14.

10

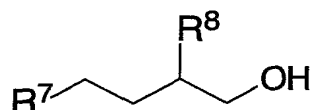
Weiterhin bevorzugt sind PeO-EO-Blockalkoxylate, bei denen das Verhältnis von PeO zu EO (x zu y) 1 : 50 bis 1 : 3 und insbesondere 1 : 25 bis 1 : 5 beträgt. Dabei beträgt der Pentoxylierungsgrad (Wert von x) in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2, der Ethoxylierungsgrad (Wert von y) in der Regel 3 bis 50, vorzugsweise 4 bis 25 und insbesondere 5 bis 15. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PeO-Einheiten beträgt in der Regel 3,5 bis 70, vorzugsweise 4,5 bis 45 und insbesondere 5,5 bis 17.

20

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform werden Alkoholalkoxylate der Formel (II) verwendet, worin die Werte von x, y und z allesamt größer als Null sind. Zu diesen gehören vor allem PeO-EO-PO-Blockalkoxylate ($m = 5$; $x > \text{Null}$; $n = 2$; $y > \text{Null}$; $m = 3$; $z > \text{Null}$).

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform basieren die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoholalkoxylate auf primären, α -verzweigten Alkoholen der Formel (III),

30



35

worin

R^7 , R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_{26}$ -Alkyl stehen.

40

Vorzugsweise stehen R^7 und R^8 unabhängig voneinander für $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl und insbesondere für $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkyl.

Ganz besonders bevorzugt sind Alkoholalkoxylate auf Basis von 2-Propylheptanol. Hierzu gehören insbesondere Alkoholalkoxylate der Formel (II), worin R für einen 2-Propylheptyl-Rest steht,

45

d.h. R⁷ und R⁸ in Formel (III) bedeuten jeweils n-Propyl.

Derartige Alkohole werden auch als Guerbet-Alkohole bezeichnet. Diese können beispielsweise durch Dimerisierung entsprechender primärer Alkohole (z.B. R^{7,8} CH₂CH₂OH) bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 180 bis 300 °C, in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels, wie Kaliumhydroxid, erhalten werden.

Im Rahmen dieser bevorzugten Ausführungsform auf Basis von Guerbet-Alkoholen kommen vor allem Alkoxyate vom EO-Typ zur Anwendung. Insbesondere bevorzugt sind Ethoxyate, deren Ethoxylierungsgrad 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere etwa 3 bis 10 beträgt. Hiervon sind vor allem die entsprechend ethoxylierten 2-Propylheptanole zu nennen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform basieren die zu verwendenden Alkoholalkoxyate auf C₁₃-Oxoalkoholen.

Der Begriff "C₁₃-Oxoalkohol" bezeichnet in der Regel ein Alkoholgemisch, dessen Hauptkomponente aus wenigstens einem verzweigten C₁₃-Alkohol (Isotridecanol) gebildet wird. Zu derartigen C₁₃-Alkoholen gehören insbesondere Tetramethylnonanole, beispielsweise 2,4,6,8-Tetramethyl-1-nonanol oder 3,4,6,8-Tetramethyl-1-nonanol sowie ferner Ethyldimethylnonanole wie 5-Ethyl-4,7-dimethyl-1-nonanol.

Geeignete C₁₃-Alkoholgemische sind allgemein erhältlich durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerbuten. Insbesondere kann man

- a) Butene zwecks Oligomerisierung mit einem geeigneten Katalysator in Kontakt bringen,
- b) aus dem Reaktionsgemisch eine C₁₂-Olefinfraktion isolieren,
- c) die C₁₂-Olefinfraktion durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Katalysators hydroformylieren und
- d) hydrieren.

Vorteilhafte C₁₃-Alkoholgemische sind im Wesentlichen halogenfrei, d. h. sie enthalten weniger als 3 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 1 Gew.-ppm, Halogen, insbesondere Chlor.

Die Butentrimerisierung kann mittels homogener oder heterogener Katalyse erfolgen.

Beim DIMERSOL-Prozess (vergleiche Revue de l'Institut Français du
5 Petrole, Vol. 37, No. 5, Sept./Okt. 1982, S. 639ff) werden Butene
in homogener Phase in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus ei-
nem Übergangsmetallderivat und einer metallorganischen Verbindung
oligomerisiert. Typische Katalysatorsysteme sind Ni(O)-Komplexe
in Verbindung mit Lewis-Säuren wie AlCl₃, BF₃, SbF₅ usw. oder
10 Ni(II)-Komplexe in Verbindung mit Alkylaluminiumhalogeniden.

Alternativ können Butene in an sich bekannter Weise an einem Nik-
kel enthaltenden heterogenen Katalysator oligomerisiert werden
(Verfahrensschritt a). In Abhängigkeit von den gewählten Verfah-
15 rensbedingungen werden unterschiedliche relative Mengen an Buten-
Dimeren, -Trimeren und höheren Oligomeren erhalten. Für die vor-
liegenden Zwecke werden die Buten-Trimere, d. h. C₁₂-Olefine, wei-
ter verarbeitet. Im Hinblick auf den gewünschten Verzweigungsgrad
des nach Hydroformylierung/Hydrierung erhaltenen C₁₃-Alkoholgemis-
20 sches kann der Gehalt an iso-Butenen gewählt werden. Relativ nie-
drige Verzweigungsgrade erfordern einen relativ niedrigen iso-Bu-
ten-Gehalt und umgekehrt. Soll die C₁₂-Olefinfraktion beispiels-
weise einen ISO-Index von etwa 1,9 bis 2,3 aufweisen, ist es
zweckmäßig, die eingesetzten Butene überwiegend linear zu wählen,
25 d. h. der in der Regel eingesetzte Kohlenwasserstoffstrom sollte
weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Butenfraktion, iso-Buten
enthalten. Die Butene können eine Beimischung gesättigter C₄-Koh-
lenwasserstoffe enthalten, die als Verdünnungsmittel bei der Oli-
gomerisierung wirken.
30

Die verwendbaren heterogenen, Nickel enthaltenden Katalysatoren
können unterschiedliche Strukturen aufweisen, wobei Nickeloxid
enthaltende Katalysatoren bevorzugt sind. Es kommen an sich be-
35 kannte Katalysatoren in Betracht, wie sie in C. T. O'Connor
et al., Catalysis Today, Bd. 6 (1990), S. 336-338 beschrieben
sind.

Der Kohlenwasserstoffstrom (vorzugsweise C₄) enthält in der Regel
40 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, Butene und 0
bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, Butane. Die Buten-
fraktion umfasst weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als
3 Gew.-% Isobuten, bezogen auf die Butenfraktion. Die Butenfrak-
tion weist im Allgemeinen folgende Zusammensetzung auf (jeweils
45 bezogen auf die Butenfraktion):

1-Buten

1 bis 50 Gew.-%

cis-2-Buten	1 bis 50 Gew.-%
trans-2-Buten	1 bis 99 Gew.-%
iso-Buten	1 bis 5 Gew.-%

- 5 Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um einen iso-Butenen-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einem Steamcracker handelt.
- 10 Aus dem Reaktionsauszug der Oligomerisierungsreaktion wird in einem oder mehreren Trennschritten eine C₁₂-Olefinfraktion isoliert (Verfahrensschritt b). Geeignete Trennvorrichtungen sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Apparaturen. Dazu zählen z. B. Destillationskolonnen, wie Bodenkolonnen, die gewünschten-
- 15 falls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen, Seitenabzügen usw. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer, Sambay-Verdampfer usw. und Kombinationen davon. Bevorzugt erfolgt die Isolierung der C₁₂-Olefinfraktion durch fraktionierte Destillation.
- 20 Der ISO-Index der C₁₂-Olefinfraktion, der die mittlere Zahl der Verzweigungen angibt, beträgt in der Regel 1 bis 4, vorzugsweise 1,9 bis 2,3, insbesondere 2,0 bis 2,3. Der ISO-Index kann z. B. ermittelt werden, indem eine Probe der C₁₂-Olefinfraktion zu den
- 25 Dodecanen hydriert wird und im ¹H-NMR-Spektrum anhand der den Methylgruppen zuzuordnenden Signalfläche und der den Gesamtprotonen zuzuordnenden Signalfläche die mittlere Anzahl der Methylgruppen bestimmt wird. Der ISO-Index ergibt sich als mittlere Zahl der
- 30 Methylgruppen abzüglich zwei.
- Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Alkoholgemisches wird die isolierte C₁₂-Olefinfraktion zu C₁₃-Aldehyden hydroformyliert (Verfahrensschritt c) und anschließend zu C₁₃-Alkoholen hydriert (Verfahrensschritt d). Dabei kann die Herstellung der Alkoholge-
- 35 mische einstufig oder in zwei separaten Reaktionsschritten erfolgen.
- Eine Übersicht über Hydroformylierungsverfahren und geeignete Katalysatoren findet sich in Beller et al., Journal of Molecular
- 40 Catalysis A 104 (1995), S. 17-85.
- Bevorzugt erfolgt die Hydroformylierung in Gegenwart eines Kobalt-Hydroformylierungskatalysators. Die Menge des Hydroformylierungskatalysators beträgt im Allgemeinen 0,001 bis 0,5 Gew.-%, gerechnet als Kobaltmetall, bezogen auf die Menge der zu hydro-
- 45 formylierenden Olefine. Die Reaktionstemperatur liegt im Allge-

meinen im Bereich von etwa 100 bis 250 °C, bevorzugt 150 bis 210 °C. Die Reaktion kann bei einem erhöhten Druck von etwa 10 bis 650 bar durchgeführt werden. Es ist bevorzugt, dass die Hydroformylierung in Gegenwart von Wasser erfolgt; sie kann allerdings
5 auch in Abwesenheit von Wasser durchgeführt werden.

Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden üblicherweise in Form eines Gemisches, dem sogenannten Synthesegas, eingesetzt. Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases kann in weiten Bereich variieren.
10 riieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 2,5:1 bis 1:2,5. Ein bevorzugtes Verhältnis liegt bei etwa 1:1,5.

Der homogen im Reaktionsmedium gelöste Kobaltkatalysator kann vom
15 Hydroformylierungsprodukt geeigneterweise abgetrennt werden, indem der Reaktionsaustrag der Hydroformylierung in Gegenwart einer sauren wässrigen Lösung mit Sauerstoff oder Luft behandelt wird. Dabei wird der Kobaltkatalysator unter Bildung von Kobalt(II)-salzen oxidativ zerstört. Die Kobalt(II)-salze sind wasserlöslich und werden in die wässrige Phase extrahiert, die abgetrennt und in das Hydroformylierungsverfahren zurückgeführt werden kann.
20

Die bei der Hydroformylierung erhaltenen rohen Aldehyde bzw. Aldehyd/Alkohol-Gemische können vor der Hydrierung gewünschtenfalls nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert und gegebenenfalls gereinigt werden.
25

Zur Hydrierung werden die bei der Hydroformylierung erhaltenen Reaktionsgemische mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umgesetzt.
30

Geeignete Hydrierkatalysatoren sind im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru usw. oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur usw. aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co und bevorzugt Ni, auch in Form der Raney-Katalysatoren als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden. Bevorzugt wird für die Herstellung der erfindungsgemäßen Tensidalkohole ein Co/Mo-Katalysator eingesetzt. Die Hydrierung der Oxo-Aldehyde erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Vorzugsweise liegt die Hydriertemperatur bei etwa
40 80 bis 250 °C, bevorzugt liegt der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.
45

Weitere geeignete C₁₃-Alkoholgemische sind dadurch erhältlich, dass man

- a) ein C₄-Olefin-Gemisch der Metathese unterwirft,
- 5 b) aus dem Metathesegemisch Olefine mit 6 C-Atomen abtrennt,
- c) die abgetrennten Olefine einzeln oder im Gemisch einer Dimerisierung zu Olefingemischen mit 12 C-Atomen unterzieht, und
- d) das erhaltene Olefingemisch, gegebenenfalls nach einer Fraktionierung, der Derivatisierung zu einem Gemisch von C₁₃-Oxo-
- 10 alkoholen unterwirft.

Die Grundzüge der im Verfahrensschritt a) eingesetzten Metathese sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Band A18, S.235/236 beschrieben worden. Weitere
15 Informationen zur Durchführung des Verfahrens können beispielsweise K.J. Ivin, "Olefin Metathesis, Academic Press, London, (1983); Houben-Weyl, E18, 1163-1223; R.L. Banks, Discovery and Development of Olefin Disproportionation, CHEMTECH (1986), February, 112-117, entnommen werden.

20

Bei der Anwendung der Metathese auf die in den C₄-Olefin-Strömen enthaltenen Hauptbestandteile Buten-1 und Buten-2 werden in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren Olefine mit 5 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 5 bis 8 C-Atomen, insbesondere aber Penten-2 und Hexen-3 gebildet.

25

Geeignete Katalysatoren sind vorzugsweise Molybdän-, Wolfram- oder Rhenium-Verbindungen. Es ist besonders zweckmäßig, die Reaktion heterogenkatalysiert auszuführen, wobei die katalytisch wirksamen Metalle insbesondere in Verbindung mit Trägern aus Al₂O₃ oder SiO₂ eingesetzt werden. Beispiele für derartige Katalysatoren sind MoO₃ oder WO₃ auf SiO₂, oder Re₂O₇ auf Al₂O₃.

30

Besonders günstig ist es, die Metathese in Gegenwart eines Rheniumkatalysators auszuführen, da in diesem Fall besonders milde Reaktionsbedingungen möglich sind. So kann die Metathese in diesem Fall bei einer Temperatur von 0 bis 50 °C und bei niedrigen Drücken von ca. 0,1 bis 0,2 MPa ausgeführt werden.

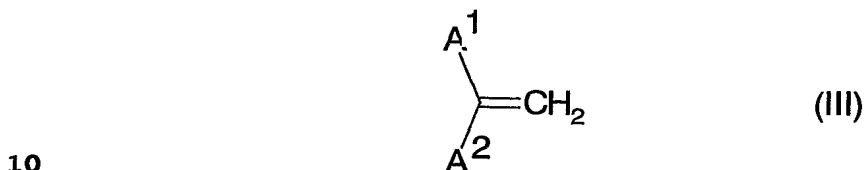
35

40

Bei der Dimerisierung der im Metatheseschritt erhaltenen Olefine oder Olefingemische erhält man Dimerisierungsprodukte, die im Hinblick auf die weitere Verarbeitung auf Tensidalkohole besonders günstige Komponenten und eine besonders vorteilhafte Zusammensetzung aufweisen, wenn man einen Dimerisierungskatalysator einsetzt, der wenigstens ein Element der VIII. Nebengruppe des

45

periodischen Systems enthält, und man die Katalysatorzusammensetzung und die Reaktionsbedingungen so wählt, dass ein Dimerengemisch erhalten wird, welches weniger als 10 Gew.-% von Verbindungen enthält, die ein Strukturelement der Formel III (Vinyliden-



worin A¹ und A² aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind, aufweisen.

15 Vorzugsweise werden für die Dimerisierung die in dem Metathesierungsprodukt enthaltenen internen, linearen Pentene und Hexene eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3-Hexen.

Die Dimerisierung kann homogenkatalysiert oder heterogenkatalysiert durchgeführt werden. Bevorzugt ist die heterogene Verfahrensweise, da hierbei einerseits die Katalysatorabtrennung vereinfacht und das Verfahren damit wirtschaftlicher ist, zum anderen werden keine umweltschädlichen Abwässer erzeugt, wie sie gewöhnlich bei der Abtrennung gelöster Katalysatoren, zum Beispiel

20 durch Hydrolyse, anfallen. Ein weiterer Vorteil des heterogenen Verfahrens besteht darin, dass das Dimerisierungsprodukt keine Halogene, insbesondere Chlor oder Fluor, enthält. Homogen lösliche Katalysatoren enthalten im Allgemeinen halogenidhaltige Liganden oder sie werden in Kombination mit halogenhaltigen Cokatalysatoren eingesetzt. Aus solchen Katalysatorsystemen kann Halogen in die Dimerisierungsprodukte eingebaut werden, was sowohl die Produktqualität als auch die Weiterverarbeitung, insbesondere die Hydroformylierung zu Tensidalkoholen erheblich beeinträchtigt.

25 30 35

Zur heterogenen Katalyse werden zweckmäßigerweise Kombinationen von Oxiden von Metallen der VIII. Nebengruppe mit Aluminiumoxid auf Trägermaterialien aus Silizium- und Titanoxiden wie sie beispielsweise aus der DE-A-43 39 713 bekannt sind, eingesetzt. Der heterogene Katalysator kann im Festbett - dann vorzugsweise in grobkörniger Form als 1 bis 1,5 mm-Splitt - oder suspendiert (Partikelgröße 0.05 bis 0,5 mm) eingesetzt werden. Die Dimerisierung wird bei heterogener Durchführung zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 80 bis 200 °C, vorzugsweise von 100 bis 180 °C, unter dem bei der Reaktionstemperatur herrschenden Druck, gegebenenfalls auch unter einem Schutzgasüberdruck, im geschlossenen

40 45

System ausgeführt. Zur Erzielung optimaler Umsätze wird das Reaktionsgemisch mehrfach im Kreis geführt, wobei kontinuierlich ein bestimmter Anteil des zirkulierenden Produkts ausgeschleust und durch Ausgangsmaterial ersetzt wird.

5

Bei der Dimerisierung werden Mischungen einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhalten, deren Komponenten überwiegend die doppelte Kettenlänge haben wie die Ausgangs-Olefine.

10

Die Dimerisierungskatalysatoren und die Reaktionsbedingungen werden im Rahmen der obigen Angaben zweckmäßigerweise so gewählt, dass mindestens 80 % der Komponenten des Dimerisierungsgemisches im Bereich von $1/4$ bis $3/4$, vorzugsweise von $1/3$ bis $2/3$, der

15

Kettenlänge ihrer Hauptkette eine Verzweigung, oder zwei Verzweigungen an benachbarten C-Atomen, aufweisen.

Sehr charakteristisch für die so hergestellten Olefingemische ist ihr hoher Anteil - in der Regel über 75 %, insbesondere über 80 %

20

- von Komponenten mit Verzweigungen und der geringe Anteil - in der Regel unter 25, insbesondere unter 20 % - unverzweigter Olefine. Ein weiteres Charakteristikum ist, dass an den Verzweigungsstellen der Hauptkette überwiegend Gruppen mit (γ -4) und (γ -5) C-Atomen gebunden sind, wobei γ die Kohlenstoffatom-Anzahl

25

des für die Dimerisierung eingesetzten Monomers ist. Der Wert (γ -5) = 0 bedeutet, dass keine Seitenkette vorhanden ist.

Bei den so hergestellten C_{12} -Olefingemischen trägt die Hauptkette an den Verzweigungspunkten vorzugsweise Methyl- oder Ethylgruppen.

30

Die Stellung der Methyl- und Ethylgruppen an der Hauptkette ist ebenfalls charakteristisch: Bei Monosubstitution befinden sich

35

die Methyl- oder Ethylgruppen in der Position $P = (n/2) - m$ der Hauptkette, wobei n die Länge der Hauptkette und m die Kohlenstoffanzahl der Seitengruppen ist, bei Disubstitutionsprodukten befindet sich ein Substituent in der Position P , der andere am benachbarten C-Atom $P+1$. Die Anteile von Monosubstitutionsprodukten (Einfachverzweigung) am erfindungsgemäß hergestellten Olefingemisch liegen charakteristischerweise insgesamt im Bereich von 40 bis 75 Gew.-%, die Anteile an doppeltverzweigten Komponenten im Bereich von 5 bis 25 Gew.-%.

40

45

Es wurde ferner gefunden, dass die Dimerisierungsgemische dann besonders gut weiter zu derivatisieren sind, wenn die Lage der Doppelbindung bestimmte Anforderungen erfüllt. In diesen vorteil-

haften Olefingemischen ist die Lage der Doppelbindungen relativ zu den Verzweigungen dadurch charakterisiert, dass das Verhältnis der "aliphatischen" Wasserstoffatome zu "olefinischen" Wasserstoffatomen im Bereich $H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = (2 \cdot n - 0,5) : 0,5$ bis $(2 \cdot n - 1,9) : 1,9$ liegt, wobei n die Kohlenstoffatom-Anzahl des bei der Dimerisierung erhaltenen Olefins ist.

(Als "aliphatische" Wasserstoffatome werden solche bezeichnet, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, die an keiner C=C-Doppelbindung (Pi-Bindung) beteiligt sind, als "olefinische" Wasserstoffatome solche, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, das eine Pi-Bindung betätigt.)

Besonders bevorzugt sind Dimerisierungsgemische, bei denen das Verhältnis

$$H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = (2 \cdot n - 1,0) : 1 \text{ bis } (2 \cdot n - 1,6) : 1,6 \text{ ist.}$$

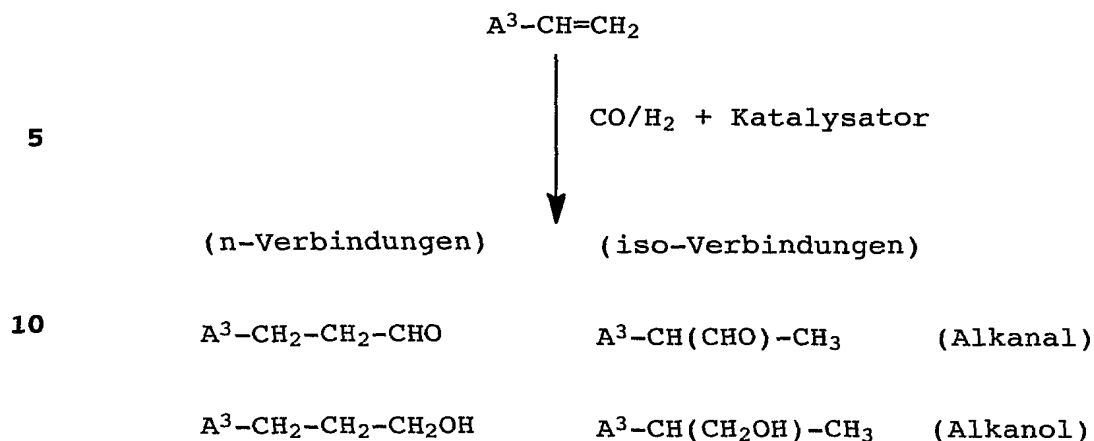
Die so hergestellten Olefingemische werden zunächst durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von geeigneten, vorzugsweise kobalt- oder rhodiumhaltigen Katalysatoren zu Tensidalkoholen (Oxoalkoholen), verzweigten primären Alkoholen, hydroformyliert.

Eine gute Übersicht über das Verfahren der Hydroformylierung mit zahlreichen weiteren Literaturhinweisen findet sich beispielsweise in dem umfangreichen Aufsatz von Beller et al. in Journal of Molecular Catalysis, A104 (1995) 17-85 oder in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd.A5 (1986), Seite 217 ff., Seite 333, sowie die diesbezüglichen Literaturverweise.

Die dort gegebenen umfassenden Informationen ermöglichen es dem Fachmann, auch die erfindungsgemäßen verzweigten Olefine zu hydroformylieren. Bei dieser Reaktion werden CO und Wasserstoff an olefinische Doppelbindungen angelagert, wobei gemäß dem folgenden Reaktionsschema Mischungen aus Aldehyden und Alkanolen erhalten werden:

40

45



15

(A³ = Kohlenwasserstoffrest)

20 Das Molverhältnis von n- und iso-Verbindungen im Reaktionsgemisch liegt je nach den gewählten Verfahrensbedingungen der Hydroformylierung und dem eingesetzten Katalysator in der Regel im Bereich von 1:1 bis 20:1. Die Hydroformylierung wird normalerweise im Temperaturbereich von 90 bis 200°C und bei einem CO/H₂-Druck von 2,5 bis 35 MPa (25 bis 350 bar) ausgeführt. Das Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff richtet sich danach, ob vorzugsweise Alkanale oder Alkanole erzeugt werden sollen. Man arbeitet zweckmäßigerweise im Bereich CO:H von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 3:1 bis 1:3, wobei man zur Herstellung von Alkanalen den Bereich der niedrigen Wasserstoffpartialdrucke, zur Herstellung von Alkanolen den Bereich der hohen Wasserstoffpartialdrucke, z.B. CO:H₂ = 1:2, wählt.

35 Als Katalysatoren eignen sich vor allem Metallverbindungen der allgemeinen Formel HM(CO)₄ oder M₂(CO)₈, wobei M ein Metallatom, vorzugsweise ein Kobalt-, Rhodium- oder Rutheniumatom ist.

40 Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel H_xM_y(CO)_zL_q gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen Liganden, der ein Phosphin, Phosphit, Amin, Pyridin oder jede andere Donorverbindung, auch in polymerer Form, sein kann, und q, x, y und z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen, wobei q

45 auch 0 sein kann.

Bei dem Metall M handelt es sich vorzugsweise um Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Kobalt, Rhodium oder Ruthenium.

- 5 Geeignete Rhodiumverbindungen oder Komplexe sind z.B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodium-sulfat, Rhodium(II) bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, wie z.B. Trisammonium-hexachlororhodat-(III). Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe wie Rhodiumbiscarbonyl-acetylacetonat, Acetylacetonato-bisethylen-Rhodium-(I). Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonyl-acetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.
- 10
- 15 Geeignete Kobaltverbindungen sind zum Beispiel Kobalt(II)-chlorid, Kobalt(II)-sulfat, Kobalt(II)-carbonat, Kobalt(II)-nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarbocylate wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat, Kobaltnaphthanoat, sowie der Kobaltcaptoprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctocarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.
- 20

- Die genannten Verbindungen des Kobalts, Rhodiums und Rutheniums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben, oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.
- 25

- Die Hydroformylierung kann unter Zusatz von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln oder ohne solchen Zusatz durchgeführt werden. Geeignete inerte Zusätze sind beispielsweise Aceton, Methyl-ethylketon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Methylenchlorid, Hexan, Petrolether, Acetonitril sowie die hochsiedenden Anteile aus der Hydroformylierung der Dimerisierungsprodukte.
- 30
- 35

- Sofern das erhaltene Hydroformylierungsprodukt einen zu hohen Aldehydgehalt aufweist, kann dieser auf einfache Weise durch eine Hydrierung, zum Beispiel mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel oder unter Verwendung anderer für Hydrierungsreaktionen bekannter, insbesondere Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Molybdän, Zirkon oder Titan enthaltender Katalysatoren, beseitigt werden. Dabei werden die Aldehydanteile weitgehend zu Alkanolen hydriert. Eine praktisch restlose Beseitigung von Aldehydanteilen im Reaktionsgemisch läßt sich gewünschtenfalls durch Nachhydrierung, beispielsweise unter besonders schonenden und ökonomischen Bedin-
- 40
- 45

gungen mit einem Alkaliborhydrid, erreichen.

Aus dem nach der Hydrierung erhaltenen Reaktionsgemisch kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Reinigungsverfahren, insbesondere durch fraktionierte Destillation, das erfindungsgemäße C₁₃-Alkoholgemisch rein gewonnen werden.

Erfindungsgemäße C₁₃-Alkoholgemische weisen in der Regel einen mittleren Verzweigungsgrad von 1 bis 4, vorzugsweise von 2,1 bis 2,5, insbesondere 2,2 bis 2,4 auf. Als Verzweigungsgrad ist die Zahl der Methylgruppen in einem Molekül des Alkohols abzüglich 1 definiert. Der mittlere Verzweigungsgrad ist der statistische Mittelwert der Verzweigungsgrade der Moleküle einer Probe. Die mittlere Zahl der Methylgruppen in den Molekülen einer Probe kann leicht ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Hierzu wird die den Methylprotonen entsprechende Signalfläche im ¹H-NMR-Spektrum einer Probe durch drei dividiert und zu der durch zwei dividierten Signalfläche der Methylenprotonen in der CH₂-OH-Gruppe ins Verhältnis gesetzt.

Im Rahmen dieser Ausführungsform auf Basis von C₁₃-Oxoalkoholen sind insbesondere diejenigen Alkoholalkoxylate bevorzugt, die entweder ethoxyliert oder Blockalkoxylate vom EO/PO-Typ sind.

Der Ethoxylierungsgrad der erfindungsgemäß zu verwendenden ethoxylierten C₁₃-Oxoalkohole beträgt in der Regel 1 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 und insbesondere 3 bis 10, vor allem 4 bis 10 und besonders 5 bis 10.

Die Alkoxylierungsgrade der erfindungsgemäß zu verwendenden EO/PO-Blockalkoxylate hängt von der Anordnung der Blöcke ab. Sind die PO-Blöcke terminal angeordnet, so beträgt das Verhältnis von EO-Einheiten zu PO-Einheiten in der Regel wenigstens 1, vorzugsweise 1:1 bis 4:1 und insbesondere 1,5:1 bis 3:1. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10, der Propoxylierungsgrad in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 2 bis 5. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus EO- und PO-Einheiten beträgt in der Regel 2 bis 40, vorzugsweise 3 bis 25 und insbesondere 6 bis 15. Sind die EO-Blöcke hingegen terminal angeordnet, so ist das Verhältnis von PO-Blöcken zu EO-Blöcken weniger kritisch und beträgt in der Regel 1:10 bis 3:1, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:6. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10, der Propoxylierungsgrad in der Regel 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 6 und insbesondere 1 bis 4. Der Gesamtalkoxylierungsgrad beträgt

in der Regel 1,5 bis 30, vorzugsweise 2,5 bis 21 und insbesondere 5 bis 14.

5 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Alkoholalkoxylate auf Basis von C₁₀-Oxoalkoholen verwendet.

Der Begriff "C₁₀-Oxoalkohol" steht in Analogie zu dem bereits erläuterten Begriff "C₁₃-Oxoalkohol" für C₁₀-Alkoholgemische, dessen Hauptkomponente aus wenigstens einem verzweigten C₁₀-Alkohol (Isodecanol) gebildet wird.

10 Geeignete C₁₀-Alkoholgemische sind allgemein erhältlich durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerpropen. Insbesondere kann man

- a) Propene zwecks Oligomerisierung mit einem geeigneten Katalysator in Kontakt bringen,
- 20 b) aus dem Reaktionsgemisch eine C₉-Olefinfraktion isolieren,
- c) die C₉-Olefinfraktion durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Katalysators hydroformylieren und
- 25 d) hydrieren.

Besondere Ausführungsformen dieser Vorgehensweise ergeben sich in Analogie zu den oben für die Hydrierung von hydroformyliertem Trimerbuten beschriebenen Ausgestaltungen.

30 Im Rahmen dieser Ausführungsform auf Basis von C₁₀-Oxoalkoholen sind insbesondere diejenigen Alkoholalkoxylate bevorzugt, die entweder ethoxyliert oder Blockalkoxylate vom EO/PeO-Typ sind.

Der Ethoxylierungsgrad der erfindungsgemäß zu verwendenden ethoxylierten C₁₀-Oxoalkohole beträgt in der Regel 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 2 bis 10, vor allem 3 bis 10 und besonders 3 bis 10.

40 Die Alkoxylierungsgrade der erfindungsgemäß zu verwendenden EO/PeO-Blockalkoxylate hängt von der Anordnung der Blöcke ab. Sind die PO-Blöcke terminal angeordnet, so beträgt das Verhältnis von EO-Einheiten zu PO-Einheiten in der Regel wenigstens 1, vorzugsweise 2:1 bis 25:1 und insbesondere 4:1 bis 15:1. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad in der Regel 1 bis 50, vorzugsweise 4 bis 25 und insbesondere 6 bis 15, der Pentoxylierungsgrad in der Re-

gel 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2. Der Gesamtalkoxylierungsgrad, d. h. die Summe aus EO- und PeO-Einheiten beträgt in der Regel 1,5 bis 70, vorzugsweise 4,5 bis 29 und insbesondere 6,5 bis 17. Sind die EO-Blöcke hingegen terminal angeordnet, so ist das Verhältnis von PeO-Blöcken zu EO-Blöcken weniger kritisch und beträgt in der Regel 1:50 bis 1:3, vorzugsweise 1:25 bis 1:5. Dabei beträgt der Ethoxylierungsgrad in der Regel 3 bis 50, vorzugsweise 4 bis 25 und insbesondere 5 bis 15, der Pentoxylierungsgrad in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2. Der Gesamtalkoxylierungsgrad beträgt in der Regel 3,5 bis 70, vorzugsweise 4,5 bis 45 und insbesondere 5,5 bis 17.

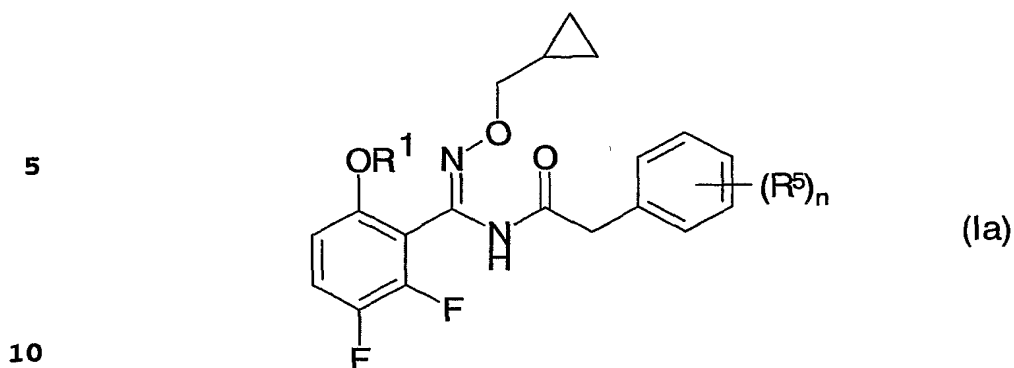
Aus den vorstehenden Ausführungen folgt, dass insbesondere die erfindungsgemäß zu verwendenden C₁₃-Oxoalkohole bzw. C₁₀-Oxoalkohole auf Olefinen basieren, die bereits verzweigt sind. Mit anderen Worten, Verzweigungen sind nicht nur auf die Hydroformylierungsreaktion zurückzuführen, wie es bei der Hydroformylierung geradkettiger Olefine der Fall wäre. Deshalb ist der Verzweigungsgrad erfindungsgemäß zu verwendender Alkoxylate in der Regel größer als 1.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoxylate weisen in der Regel einen relativ geringen Kontaktwinkel auf. Besonders bevorzugt sind Alkoxylate, deren Kontaktwinkel weniger als 120° und vorzugsweise weniger als 100° beträgt, wenn dieser anhand einer 2 Gew.-% Alkoxylat enthaltenden, wässrigen Lösung auf einer Paraffinoberfläche in an sich bekannter Art und Weise bestimmt wird.

Die oberflächenaktiven Eigenschaften der Alkoholalkoxylate hängen einem Aspekt zufolge von Art und Verteilung der Alkoholalkoxylat-Gruppierung ab. Die nach der Pendant Drop Methode bestimmbare Oberflächenspannung erfindungsgemäß zu verwendender Alkoholalkoxylate liegt vorzugsweise in einem Bereich von 25 bis 70 mN/m und insbesondere 28 bis 50 mN/m für eine 0,1 Gew.% Alkoholalkoxylat enthaltende Lösung, in einem Bereich von 25 bis 70 mN/m und insbesondere 28 bis 45 mN/m für eine 0,5 Gew.% Alkoholalkoxylat enthaltende Lösung. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende Alkoholalkoxylate qualifizieren daher als amphiphile Substanzen.

Besonders gut eignen sich obige Alkoholalkoxylate bei der Anwendung der Benzamidoxim-Derivate der Formel Ia

45



wobei

R¹ wie oben definiert ist;

15 R⁵ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht; und

n 1, 2 oder 3 ist.

20 Hiervon sind Benzamidoxim-Derivate der Formel (I) oder (Ia) bevorzugt, worin R¹ für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht und R⁵ Wasserstoff ist, also N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim und N-Phenylacetyl-2-trifluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl]-oxim.

Die Benzamidoxim-Derivate können zusammen mit weiteren Wirkstoffen zum Einsatz kommen, z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, 30 Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln.

Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

35 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die Benzamidoxim-Derivate gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

40 Aliphatische Stickstoff-Fungizide, z.B. Butylamin, Cymoxanil, Dodicin, Dodine, Guazatine und Iminoctadine;

Amid-Fungizide, z.B. Carpropamid, Chloraniformethan, Cyazofamid, Cyflufenamid, Diclocymet, Ethaboxam, Fenoxanil, Flumetover, Furalaxyl, Prochloraz, Quinazamid, Silthiofam und Triforine; insbesondere Acylaminosäure-Fungizide, z.B. Benalaxyl, Benalaxyl-M, 45 Furalaxyl, Metalaxyl, Metalaxyl-M, Pefurazoat; Benzamid-Fungi-

zide, z.B. Benzohydroxaminsäure, Tioxymid, Trichlamid, Zarilamid und Zoxamid; Furamid-Fungizide, z.B. Cyclofuramid und Furmecycloz; Phenylsulfamid-Fungizide, z.B. Dichlofluamid und Tolyfluanid; Valinamid-Fungizide, z.B. Benthiavalicarb und Iprovalicarb;
5 und Anilid-Fungizide, z.B. Benalaxyl, Benalaxyl-M, Boscalid, Carboxin, Fenhexamid, Metalaxyl, Metalaxyl-M, Metsulfovax, Ofurac, Oxadixyl, Oxycarboxin, Pyracarbolid, Thifluzamid, Tiadinil; insbesondere Benzanilid-Fungizide, z.B. Benodanil, Flutolanil, Mebenil, Mepronil, Salicylanilid und Tecloftalam; Furanilid-Fungizide, z.B. Fenfuram, Furalaxyl, Furcarbanil und Methfuroxam; und
10 Sulfonanilid-Fungizide, z.B. Flusulfamid;

antibiotische Fungizide, z.B. Aureofungin, Blastocidin-S, Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxins, Polyoxorim, Streptomycin und Validamycin; insbesondere Strobilurin-Fungizide, z.B. Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Ffluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin und Trifloxystrobin;

20 aromatische Fungizide, z.B. Biphenyl, Chlorodinitronaphthalin, Chloroneb, Chlorothalonil, Cresol, Dicloran, Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol, Quintozen, Natriumpentachlorphenoxid und Tecnazen;

25 Benzimidazol-Fungizide, z.B. Benomyl, Carbendazim, Chlorfenazole, Cypendazole, Debacarb, Fuberidazole, Mecarbinzid, Rabenzazole und Thiabendazole;

30 Benzimidazolvorstufen-Fungizide, z.B. Furophanat, Thiophanat und Thiophanat-methyl; Benzothiazol-Fungizide, z.B. Bentaluron, Chlobenthiazole und TCMTB;

35 verbrückte Diphenyl-Fungizide, z.B. Bithionol, Dichlorphen und Diphenylamin;

Carbamat-Fungizide, z.B. Benthiavalicarb, Furophanat, Iprovalicarb, Propamocarb, Thiophanat und Thiophanat-methyl; insbesondere
40 Benzimidazolylcarbamat-Fungizide, z.B. Benomyl, Carbendazim, Cypendazole, Debacarb, Mecarbinzid; und Carbanilat-Fungizide, z.B. Diethofencarb;

45 Conazol-Fungizide, insbesondere Imidazole, z.B. Climbazole, Clotrimazole, Imazalil, Oxpoconazole, Prochloraz und Triflumizole; und Triazole, z.B. Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dicllobutrazol, Difenconazole, Diniconazole, Diniconazole-M, Epoxi-

conazole, Etaconazole, Fenbuconazole, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Furconazole, Furconazole-cis, Hexaconazole, Imibenconazole, Ipconazole, Metconazole, Myclobutanil, Penconazole, Propiconazole, Prothioconazole, Quinconazole, Simeconazole, 5 Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triticonazole, Uniconazole und Uniconazole-P;

10 Kupfer-Fungizide, z.B. Bordeaux-Gemisch, Burgunder-Gemisch, Cheshunt-Gemisch, Kupferacetat, basisches Kupfercarbonat, Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoleat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, basisches Kupfersulfat, Zinkchromat, Cufraneb, Cuprobam, Kupferoxid, Mancopper und Oxin-Kupfer;

15 Dicarboximid-Fungizide, z.B. Famoxadone und Fluoroimid; insbesondere Dichlorphenyldicarboximid-Fungizide, z.B. Chlozolate, Dichlozolin, Iprodione, Isovaledione, Myclozolin, Procymidone und Vinclozolin; und Phthalimid-Fungizide, z.B. Captafol, Captan, Ditalimfos, Folpet und Thiochlorfenphim;

20 Dinitrophenol-Fungizide, z.B. Binapacryl, Dinobuton, Dinocap, Dinocap-4, Dinocap-6, Dinoceton, Dinopenton, Dinosulfon, Dinoterbon und DNOC; Dithiocarbamat-Fungizide, z.B. Azithiram, Carbamorph, Cufraneb, Cuprobam, Disulfiram, Ferbam, Metam, Nabam, Tecoram, 25 Thiram und Ziram; insbesondere cyclische

Dithiocarbamat-Fungizide, z.B. Dazomet, Etem und Milneb; und polymere Dithiocarbamat-Fungizide, z.B. Mancopper, Mancozeb, Maneb, 30 Metiram, Polycarbamat, Propineb und Zineb;

Imidazol-Fungizide, z.B. Cyazofamid, Fenamidone, Fenapanil, Glyodin, Iprodione, Isovaledione, Pefurazoat und Triazoxid;

35 anorganische Fungizide, z.B. Kaliumazid, Kaliumthiocyanat, Natriumazid und Schwefel;

Quecksilber-Fungizide, insbesondere anorganische Quecksilber-Fungizide, z.B. Quecksilberchloride wie Quecksilber(II)-chlorid und 40 Quecksilber(I)-chlorid, Quecksilber(II)-oxid; Organoquecksilber-Fungizide, z.B. (3-Ethoxypropyl)quecksilberbromid, Ethylquecksilberacetat, Ethylquecksilberbromid, Ethylquecksilberchlorid, Ethylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmercaptid, Ethylquecksilberphosphat, N-(Ethylquecksilber)-p-toluolsulphonanilid, Hydrargaphen, 45 2-Methoxyethylquecksilberchlorid, Methylquecksilberbenzoat, Methylquecksilberdicyandiamid, Methylquecksilberpentachlorphenoxid, 8-Phenylmercurioxychinolin, Phenylmercuriharnstoff, Phenyl-

quecksilberacetat, Phenylquecksilberchlorid, Phenylquecksilber-Derivat von Pyrocatechol, Phenylquecksilber-nitrat, Phenylquecksilbersalicylat, Thiomersal und Tolyquecksilberacetat;

- 5 Morpholin-Fungizide, z.B. Aldimorph, Benzamorph, Carbamorph, Dime-thomorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Flumorph, und Tridemorph;

- Organophosphor-Fungizide, z.B. Ampropylfos, Ditalimfos, Edifen-phos, Fosetyl, Hexylthiofos, Iprobenfos, Phosdiphen, Pyrazophos,
10 Tolclofos-methyl und Triamiphos;

Organozinn-Fungizide, z.B. Decafentin, Fentin, Tributylzinnoxid;

- 15 Oxathiin-Fungizide, z.B. Carboxin und Oxycarboxin;

- Oxazol-Fungizide, z.B. Chlozolate, Dichlozoline, Drazoxolon, Famoxadone Hymexazol, Metazoxolon, Myclozolin, Oxadixyl und Vinc-lozolin;
20

Polysulfid-Fungizide, z.B. Bariumpolysulfid, Calciumpolysulfid, Kaliumpolysulfid und Natriumpolysulfid;

- 25 Pyridin-Fungizide, z.B. Boscalid, Buthiobate, Dipyrrithione, Flua-zinam, Pyridinitril, Pyrifenox, Pyroxychlor und Pyroxyfur;

- Pyrimidin-Fungizide, z.B. Bupirimate, Cyprodinil, Diflumetorim, Dimethirimol, Ethirimol, Fenarimol, Ferimzone, Mepanipyrim, Nua-rimol, Pyrimethanil und Triarimol;
30

Pyrrol-Fungizide, z.B. Fenpiclonil, Fludioxonil und Fluorimid;

- 35 Chinolin-Fungizide, z.B. Ethoxyquin, Halacrinat, 8-Hydroxychino-linesulfat, Quinacetol und Quinoxifen;

- Chinon-Fungizide, z.B. Benquinox, Chloranil, Dichlone und Dithia-non;
40

Chinoxalin-Fungizide, z.B. Chinomethionat, Chlorquinox und Thio-quinox;

- 45 Thiazol-Fungizide, z.B. Ethaboxam, Etridiazole, Metsulfovax, Oct-hilinone, Thiabendazole, Thiadifluor und Thifluzamide;

Thiocarbamat-Fungizide, z.B. Methasulfocarb und Prothiocarb;

Thiophen-Fungizide, z.B. Ethaboxam und Silthiofam;

5 Triazin-Fungizide, z.B. Anilazin;

Triazole-Fungizide, z.B. Bitertanol, Fluotrimazole und Triazbutil;

10 Harnstoff-Fungizide, z.B. Bentaluron, Pencycuron und Quinazamid;

und weitere Fungizide, z.B. Acibenzolar, Acypetacs, Allylalkohol, Benzalkoniumchlorid, Benzamacril, Bethoxazin, Carvone, Chloropicrin, DBCP, Dehydroessigsäure, Diclomezine, Diethylpyrocarbonat, 15 Fenaminsulf, Fenitropan, Fenpropidin, Formaldehyd, Hexachlorbutadien, Isoprothiolan, Methylbromid, Methylisothiocyanat, Metrafenone, Nitrostyrol, Nitrothal-isopropyl, OCH, 2-Phenylphenol, Phthalid, Piperalin, Probenazole, Proquinazid, Pyroquilon, Natriuorthophenylphenoxide, Spiroxamin, Sultropen, Thicyofen, Tricyclazole und Zinknaphthenat.

25 Zu Fungiziden, mit denen die Benzamidoxim-Derivate gemeinsam angewendet werden können, gehören insbesondere:

Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylen- 30 diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfid, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;

35 Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-iso-propylcarbonat, 5-Nitro-iso-phthalsäure-di-iso-propylester;

40 heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 45 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benz-

imidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,

- 5 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodan-methylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazonon, Pyridin-2-thion-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Di-
 10 hydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-
 15 3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
 20 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
 25 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, (2-Chlorphenyl)-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethyl-amino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, [2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 30 1-[3-(2-Chlorphenyl)-1-(4-fluorphenyl)oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol sowie

- verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid, Hexachlor-
 40 benzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-[(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-iso-propylcarbamoyl-

hydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-
 1,2-dicarbonssäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-meth-
 oximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-tri-
 azol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalko-
 5 hol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluor-
 methyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methyl-
 silyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol,

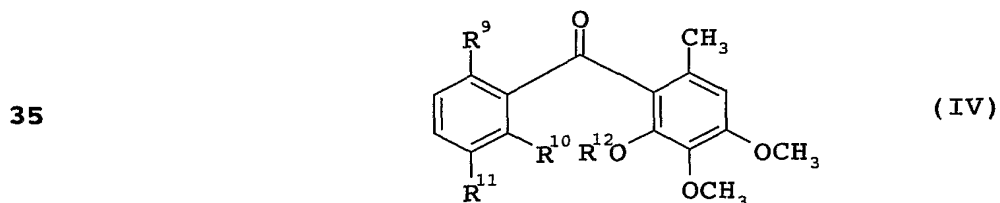
Strobilurine wie Methyl-E-methoximino-[α -(o-tolyloxy)-
 10 o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyridimin-4-yl-
 oxy]phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoximino-[α -(2,5-di-
 methyloxy)-o-tolyl]acetamid.

Anilino-Pyrimidine wie N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)anilin,
 15 N-[4-methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin, N-(4-methyl-
 6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl)anilin.

Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-
 3-carbonitril.
 20

Zimtsäureamide wie 3-(4-chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxy-
 phenyl)acrylsäuremorpholid.

- Bevorzugte Kombinationspartner sind
- 25 a) Azole, die vorzugsweise ausgewählt sind unter: Bromucona-
 zole, Cyproconazol, Difenconazol, Diniconazol, Epoxicona-
 zol, Fenbuconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Hexaconazol,
 Metconazol, Prochloraz, Propiconazol, Tebuconazol, Triflu-
 30 mizol, Flutriafol, Myclobutanil, Penconazole, Simeconazole,
 Ipconazole, Triticonazole und Prothioconazole;
 b) Benzophenone der Formel IV,



worin

40 R⁹ für Chlor, Methyl, Acetoxy, Pivaloyloxy oder Hydroxy,
 vorzugseise Methoxy, steht;

R¹⁰ für Chlor oder vorzugseise Methyl steht;

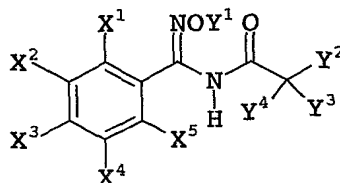
45

R¹¹ für Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Brom, oder Methyl steht; und

5 R¹² für C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Benzyl stehen, wobei der Phenylteil des Benzylrestes einen Halogen oder Methylsubstituenten tragen kann;

c) Oximetherderivate der Formel V

10



II

15 wobei die Substituenten X¹ bis X⁵ und Y¹ bis Y⁴ folgende Bedeutung haben:

X¹ Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl C₁-C₄-Halogenalkoxy;

20 X² bis X⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

25 Y¹ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkyl-C₃-C₇-cycloalkyl, wobei diese Reste einen oder mehrer unter Halogen, Cyano und C₁-C₄-Alkoxy ausgewählte Substituenten tragen können;

30 Y² einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rest mit mindestens einem unter N, O und S ausgewählten Heteroatom, wobei die cyclischen Reste einen bis drei unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkenyl und C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkinyl ausgewählte Substituenten aufweisen können; und

40 Y³, Y⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, N-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy; und

d) Pyraclostrobin.

45

Ganz besonders hervorzuheben sind Kombination von Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I) und insbesondere den bevorzugten Vertretern davon mit einem, zwei oder drei der folgenden Wirkstoffe: Metrafenone (ein Benzophenon der Formel (IV), worin R⁹ für Methoxy, R¹⁰ für Methyl, R¹¹ für Brom, und R¹² für Methyl stehen), Epoxiconazol und Pyraclostrobin.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoholalkoxylate weisen adjuvante, insbesondere wirkungsfördernde Eigenschaften auf. So wird bei Zusatz derartiger Alkoholalkoxylate zu den Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I) bei ihrer Anwendung eine vergleichsweise höhere fungizide Wirkung beobachtet. Aus der adjuvanten Wirkung leiten sich insbesondere folgende Aspekte bei der Anwendung eines oder mehrerer Benzamidoxim-Derivate der Formel (I), gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Wirkstoffen, ab:

- vergleichsweise höhere Wirksamkeit der Benzamidoxim-Derivate bei gegebener Aufwandmenge;
- vergleichsweise geringere Aufwandmenge der Benzamidoxim-Derivate bei gegebener Wirkung;
- vergleichsweise stärkere Aufnahme der Benzamidoxim-Derivate durch den zu behandelnden Organismus, insbesondere eine Pflanze, vor allem über das Blatt, und damit Vorteile im Nachauflaufverfahren, insbesondere bei der Sprühbehandlung von Pflanzen.

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft eine Reihe verschiedenartiger Anwendungsmöglichkeiten, die insbesondere auf den Pflanzenanbau, die Landwirtschaft und den Gartenbau gerichtet sind. Die Benzamidoxim-Derivate der Formel (I) sind insbesondere als Fungizide brauchbar und dienen damit der Kontrolle eines breiten Spektrums von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und/oder Bodenfungizide eingesetzt werden. Dies gilt in entsprechender Weise für Kombinationen der Benzamidoxim-Derivate und weiteren Wirkstoffen, insbesondere Fungiziden.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch obigen Verwendungszwecken entsprechende Verfahren zur Behandlung von Organismen, die von einem oder mehreren Schadpilzen befallen sind, oder zur vorbeugenden Behandlung von Organismen, bei denen man den Befall von Schadpilzen befürchtet und deshalb vermeiden möchte. Das Verfahren beinhaltet, dass man eine geeignete Menge an Wirkstoff

und Adjuvans appliziert.

Bei den zu behandelnden Organismen handelt es sich vornehmlich um Pflanzen oder Pflanzenteile wie Samen. Die Behandlung erfolgt so, daß man eine - insbesondere fungizid - wirksame Menge (Aufwandmenge) der Kombination aus Wirkstoff und Adjuvans auf die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Organismen, insbesondere Pflanzen und Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume, einwirken lässt.

Vorteile werden insbesondere bei der Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen erzielt. Die dazu zweckmäßige Applikation ist Sache des Fachmanns.

Besondere Vorteile werden insbesondere bei der Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Reben, *Pseudoperonospora*-Arten in Hopfen und Gurken, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst, *Mycosphaerella*-Arten in Bananen sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

Grundsätzlich kann die Aufwandmenge an Wirkstoff infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit stark variiert werden. Typischerweise betragen die erfindungsgemäßen Aufwandmengen für die Benzamidoxim-Derivate der Formel (I) in der Regel bei 0,001 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,005 bis 2 kg/ha, insbesondere 0,01 bis 1,0 kg/ha und für die Alkoholalkoxylylate in der Regel bei 0,001 bis 25 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung betragen Aufwandmengen für die Benzamidoxim-Derivate der Formel (I) im allgemeinen 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50

g/kg und für die Alkoholalkoxylate in der Regel bei 0,001 bis 250 g/kg, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg.

- 5 Das Aufwandmengen-Verhältnis von Alkoholalkoxylaten zu Benzamidoxim-Derivaten liegt in der Regel im Bereich von 0,5 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 50 : 1, insbesondere 1 : 1 bis 20 : 1. Einem besonderen Aspekt zufolge sind die Aufwandmengen an Alkoholalkoxylaten größer als Aufwandmengen an Benzamidoxim-Derivaten.

10

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung werden die Wirkstoffe in der Regel zunächst der landwirtschaftlichen Praxis entsprechend zu einem Mittel formuliert und dann als Mittel appliziert.

- 15 Dabei kann das Adjuvans bereits dem wirkstoffhaltigen Mittel zugesetzt sein; es kann aber auch getrennt davon, gegebenenfalls der landwirtschaftlichen Praxis entsprechend ebenfalls zu einem weiteren Mittel formuliert, vorliegen und erst bei der eigentlichen Anwendung gleichzeitig oder in angemessenem zeitlichen Abstand so mit dem wirkstoffhaltigen Mittel appliziert werden, dass
20 Wirkstoff und Adjuvans gemeinsam einwirken können.

- Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst daher auch den Einsatz der erfindungsgemäßen Alkoholalkoxylate als "stand-alone"-Produkt. In diesem Sinne kann die erfindungsgemäße Kombination aus
25 Wirkstoff und Adjuvans auch in Form eines Kits bereitgestellt werden. Ein solcher Kit beinhaltet zumindest zwei Behältnisse. Ein Behältnis umfasst wenigstens ein Benzamidoxim-Derivat der Formel (I), gegebenenfalls als Mittel mit zweckmäßigen Hilfsstoffen formuliert. Ein weiteres Behältnis umfaßt wenigstens ein Alkoholalkoxylat.
30

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Mittel mit einer Wirkstoffkomponente (a), umfassend (a1) wenigstens ein Benzamidoxim-Derivat der Formel (I), und mit einer Adjuvanskomponente (b),
35 umfassend (b1) wenigstens einen alkoxylierten Alkohol, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente (b1) zu (a1) wenigstens 0,5 beträgt.

- 40 Der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels macht in der Regel mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 2 Gew.-% und insbesondere mehr als 2,5 Gew.-% aus. Andererseits macht der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel weniger als 75 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 60 Gew.-%
45 und insbesondere weniger als 50 Gew.-% aus.

Der Anteil der Komponente (a1) am Gesamtgewicht des Mittels macht in der Regel mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 2 Gew.-% und insbesondere mehr als 2,5 Gew.-% aus. Andererseits macht der Anteil der Komponente (a1) am Gesamtgewicht des Mittels in der
5 Regel weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40 Ge.-% und insbesondere weniger als 35 Gew.-% aus.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Wirkstoffkomponente (a) im wesentlichen aus (a1), d.h.
10

(a1) einem oder mehreren Benzamidoxim-Derivaten der Formel (I).

Neben der Komponente (a1) kann die Wirkstoffkomponente (a) erfindungsgemäßer Mittel wenigstens einen weiteren Pflanzenwirkstoff aufweisen.
15

Gemäß einer besonderen Ausführungsform umfassen erfindungsgemäße Mittel als weiteren Pflanzenwirkstoff
20

(a2) wenigstens einen oder mehrere der oben beschriebenen Kombinationspartner, insbesondere einen oder mehrere Wirkstoffe, die ausgewählt sind unter den oben beschriebenen Azolen, Benzophenonen der Formel IV, Oximetherderivaten der
25 Formel (V) und Pyraclostrobin.

Die relativen Wirkstoffanteile in solchen, eine Wirkstoffkombination beinhaltenden Mitteln sind weitgehend variabel. Einem Aspekt zufolge werden verhältnismäßig größere Gewichtsanteile an Wirkstoffkomponente (a2) als an Wirkstoffkomponente (a1) eingesetzt.
30 Typischerweise liegt dieses Gewichtsverhältnis von (a2) zu (a1) in einem Bereich von 1,1:1 bis 20:1, vorzugsweise von 1,5:1 bis 10:1 und insbesondere von 2:1 bis 5:1.

Anteile der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels von mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 2 Gew.-% und insbesondere von mehr als 2,5 Gew.-% sind von Vorteil. Andererseits sind Anteile der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels von weniger
40 als 80 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 60 Gew.-% und insbesondere von weniger als 50 Gew.-% in der Regel zweckmäßig.

Anteile der Komponente (b1) am Gesamtgewicht des Mittels von mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 8 Gew.-%, insbesondere
45 von mehr als 10 Gew.-%, vor allem mehr als 15 Gew.-% und besonders von mehr als 20 Gew.-% sind von Vorteil. Andererseits sind Anteile der Komponente (b1) am Gesamtgewicht des Mittels von we-

niger als 50 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 45 Gew.-% und insbesondere von weniger als 40 Gew.-% in der Regel zweckmäßig.

5 Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Wirkstoffkomponente (b) im wesentlichen aus (b1), d.h. einem oder mehreren Alkoholalkoxylaten.

10 Um einen ausreichenden adjuvanten Effekt zu gewährleisten, beträgt das Gewichtsverhältnis von Komponente (b1) zu Komponente (a1) vorzugsweise mehr als 0,5, insbesondere mehr als 1 und vor-
teilhafterweise mehr als 2.

15 Die erfindungsgemäßen Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten formuliert sein und auch
20 angewendet werden. Die Anwendungsform ist dabei abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

25 Erfindungsgemäße Mittel fallen vorzugsweise in den Bereich der Flüssigformulierungen. Hierzu gehören insbesondere wasserlösliche Konzentrate (SL-Formulierungen), Suspensionskonzentrate (SC-Formulierungen), Suspoemulsionen (SE-Formulierungen) und Mikroemulsionen.

30 Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß einer Ausführungsform Mittel mit hohen Wirkstoffanteilen (Konzentrate). In diesem Fall macht der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel mehr als 100 g/l, vorzugsweise mehr als 200 g/l und insbesondere mehr als 250 g/l aus. Andererseits liegt der Anteil
35 der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels zweckmäßigerweise in der Regel bei weniger als 700 g/l, vorzugsweise bei weniger als 650 g/l und insbesondere bei weniger als 600 g/l. Bereiche von 200 bis 600 g/l sind daher bevorzugt. Hierbei macht der Benzamidoxim-Derivat-Anteil üblicherweise bis zu 300 g/l aus.
40

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Mittel als Komponente (c) mindestens einen Hilfsstoff.

45 Die Komponente (c) kann vielerlei Zwecke erfüllen. Die Wahl geeigneter Hilfsstoffe erfolgt den Anforderungen entsprechend übli-

cherweise durch den Fachmann.

Beispielsweise sind Hilfsstoffe ausgewählt unter

- 5 (c1) oberflächenaktiven Hilfsmitteln;
- (c2) Antiabsetzmitteln, Antischaummitteln, Retentionsmitteln, pH-Puffern, Antidriftreagenzien;
- 10 (c3) pflanzenverwertbaren Mineralien und Spurenelementen;
- (c4) Chelatbildnern;
- 15 (c5) Lösungs- oder Verdünnungsmitteln;

Der Anteil der Komponente (c) am Gesamtgewicht des Mittels beträgt - sofern vorhanden - in der Regel 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 45 Gew.-%.

- 20 Der Begriff "oberflächenaktives Hilfsmittel" bezeichnet hier grenzflächenaktive bzw. oberflächenaktive Mittel, wie Tenside, Dispergiermittel, Emulgiermittel oder Netzmittel.
- 25 Prinzipiell brauchbar sind anionische, kationische, amphotere und nichtionische Tenside.

- Zu den anionischen Tensiden gehören beispielsweise Carboxylate,
- 30 insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, z.B. Kaliumstearat, die üblicherweise auch als Seifen bezeichnet werden; Acylglutamate; Sarkosinate, z.B. Natriumlauroylsarkosinat; Taurate; Methylcellulosen; Alkylphosphate, insbesondere Mono- und Diphosphorsäurealkylester; Sulfate; Sulfonate,
 - 35 insbesondere Alkyl- und Alkylarylsulfonate, vor allem Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren sowie alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, wie beispielsweise Lignin- und Phenolsulfonsäure, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäuren, oder Dodecylbenzolsulfonate, Alkyl-
 - 40 naphthalinsulfonate, Alkylmethylestersulfonate, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Derivaten davon mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren, Phenol- und/oder Phenolsulfonsäuren mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd und Harnstoff, Mono- oder Dialkyl-bernsteinsäureestersulfonate;
 - 45 sowie Eiweißhydrolysate und Lignin-Sulfitablaugen. Die zuvor genannten Sulfonsäuren werden vorteilhafterweise in Form ihrer neu-

tralen oder gegebenenfalls basischen Salze verwendet.

5 Zu den kationischen Tensiden gehören beispielsweise quaternierte Ammoniumsalze, insbesondere Alkyltrimethylammonium- und Dialkyldimethylammonium-Halogenide und -Alkylsulfate sowie Pyridin- und Imidazolin-Derivate, insbesondere Alkylpyridinium-Halogenide.

Zu den nichtionischen Tensiden gehören insbesondere

- 10 - Alkylarylalkoxylate, insbesondere Alkylphenolalkoxylate und vor allem deren Ethoxylate, wie beispielsweise ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonyl-phenol, Tributylphenol-polyoxyethylenether;
- 15 - Fettalkohol-polyoxyethylen-alkylester, beispielsweise Laurylalkohol-polyoxyethylenetheracetat;
- alkoxylierte tierische und/oder pflanzliche Fette und/oder Öle, beispielsweise Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate;
- 20 - Glycerinester, wie beispielsweise Glycerinmonostearat,
- Fettaminalkoxylate, Fettsäureamid- und Fettsäurediethanolamidalkoxylate, insbesondere deren Ethoxylate;
- Zuckertenside, insbesondere Sorbitester, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), und ethoxylierte Carbonsäuren und Ester mono- oder
- 25 polyfunktioneller Alkohole wie Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Alkyl(poly)glycoside und N-Alkylgluconamide;
- Alkylmethylsulfoxide;
- Alkyldimethylphosphinoxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylphosphinoxid.
- 30 - Di-, Tri- und Multiblockpolymere vom Typ (AB)_x, ABA und BAB, z.B. Polystyrol-Block-Polyethylenoxid, und AB-Kammpolymere, z.B. Polymethacrylat-comb-Polyethylenoxid sowie insbesondere Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere bzw.
- 35 deren Endgruppen-verschlossenen Derivate.

Zu den amphoteren Tensiden gehören beispielsweise Sulfobetaine, Carboxybetaine und Alkyldimethylaminoxide, z.B. Tetradecyldimethylaminoxid.

40 Weitere Tenside, die hier beispielhaft genannt werden können, sind Perfluortenside, Silikontenside, Phospholipide, wie beispielsweise Lecithin oder chemisch modifizierte Lecithine, Aminosäuretenside, z.B. N-Lauroylglutamat und oberflächenaktive Homo- und Copolymere, z.B. Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäuren in Form ihrer Salze, Polyvinylalkohol, Polypropylenoxid, Polyethylenoxid,

Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymere und Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere.

- 5 Der Anteil der Komponente (c1) am Gesamtgewicht des Mittels beträgt - sofern vorhanden - in der Regel bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% vor allem bis zu 10 Gew.-%, und insbesondere bis 5 Gew.-%.
- 10 Antiabsetzmittel können insbesondere für Suspensionskonzentrate verwendet werden. Diese dienen vor allem zur rheologischen Stabilisierung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang mineralische Produkte, z.B. Bentonite, Talcite und Herktorite, zu nennen.
- 15 Zu den Antischaummitteln gehören insbesondere solchen vom Silicon-Typ, beispielsweise das von der Firma Wacker vertriebene Silicon SL und ähnliche.
- 20 Zu den pflanzenverwertbaren Mineralien und Spurenelementen gehören insbesondere anorganische Ammoniumsalzen, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Ammoniumphosphat oder weitere pflanzenverwertbare Mineralien oder Spurenelemente, insbesondere Ammoniumnitrat-Düngergranulate und/oder Harnstoff. Diese können beispielsweise als wässrige und gegebenenfalls gemischte Konzentrate, wie z. B. Ensol-Lösungen, in die erfindungsgemäßen Mittel eingebracht werden.
- 25
- 30 Sofern vorhanden, beträgt der Anteil der Komponente (c3) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel 0,1 bis 35 Gew.-% und vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%.
- 35 Bevorzugte Chelatbildner sind Schwermetall- und insbesondere Übergangsmetall-komplexierende Verbindungen, z.B. EDTA und dessen Derivate.
- 40 Sofern vorhanden, beträgt der Anteil der Komponente (c4) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel 0,001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-%.
- 45 Die Mittel können Lösungsmittel löslicher Bestandteile bzw. Verdünnungsmittel unlöslicher Bestandteile des Mittels enthalten.
- Prinzipiell brauchbar sind beispielsweise Mineralöle, synthetische Öle sowie pflanzliche und tierische Öle, sowie niedermoleku-

lare hydrophile Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Ketone und ähnliches.

5 Einerseits sind daher vor allem aprotische bzw. apolare Lösungs-
bzw. Verdünnungsmittel zu nennen, wie Mineralölfractionen von
mittlerem bis hohem Siedepunkt, z.B. Kerosin und Dieselöl, ferner
Kohlenteeröle, Kohlenwasserstoffe, Paraffinöle, z.B. C₈- bis
C₃₀-Kohlenwasserstoffe der n- oder iso-Alkan-Reihe oder Gemische
10 davon, gegebenenfalls hydrierte oder teilhydrierte Aromaten oder
Alkylaromaten aus der Benzol- oder Naphthalin-Reihe, z.B. aroma-
tische oder cycloaliphatische C₇- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffverbin-
dungen, aliphatische oder aromatische Carbonsäure- oder Dicarbon-
säureester, Fette oder Öle pflanzlichen oder tierischen Ur-
sprungs, wie Mono-, Di- und Triglyceride, in Reinform oder als
15 Gemisch beispielsweise in Form öligler Naturstoffextrakte, z.B.
Olivenöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Castoröl, Sesamöl, Maisöl, Erd-
nussöl, Rapsöl, Leinsamenöl, Mandelöl, Rhizinusöl, Safloröl, so-
wie deren Raffinate, z.B. hydrierte oder teilhydrierte Produkte
davon und/oder deren Ester, insbesondere Methyl- und Ethylester.
20

Beispiele für C₈- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffe der n- oder iso-Al-
kan-Reihe sind n- und iso-Octan, -Decan, -Hexadecan, -Octadecan,
-Eicosan, und vorzugsweise Kohlenwasserstoffgemische, wie Paraf-
25 finöl (das in technischer Qualität bis zu etwa 5% Aromaten ent-
halten kann) und ein C₁₈-C₂₄-Gemisch, das unter der Bezeichnung
Spraytex-Öl im Handel von der Fa. Texaco erhältlich ist.

Zu den aromatischen oder cycloaliphatischen C₇- bis C₁₈-Kohlen-
30 wasserstoffverbindungen gehören insbesondere aromatische oder cy-
cloaliphatische Lösungsmittel aus der Alkyl-Aromatenreihe. Diese
Verbindungen können unhydriert, teilhydriert oder vollständig hy-
driert sein. Zu derartigen Lösungsmitteln gehören insbesondere
Mono-, Di- oder Trialkylbenzole, Mono-, Di-, Trialkyl-substi-
35 tuierte Tetraline und/oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkyl-sub-
stituierte Naphthaline (Alkyl steht vorzugsweise für C₁-C₆-Alkyl).
Beispiele derartiger Lösungsmittel sind Toluol, o-, m-, p-Xylol,
Ethylbenzol, Isopropylbenzol, tert.-Butylbenzol und Gemische, wie
die unter der Bezeichnung Shellsol und Solvesso vertriebenen Pro-
40 dukte der Fa. Exxon, z.B. Solvesso 100, 150 und 200.

Beispiele für geeignete Monocarbonsäureester sind Ölsäureester,
insbesondere Methyloleat und Ethyloleat, Laurinsäureester, insbe-
45 sondere 2-Ethylhexyllaurat, Octyllaurat und Isopropyllaurat, Iso-
propylmyristat, Palmitinsäureester, insbesondere 2-Ethylhexylpal-
mitat und Isopropylpalmitat, Stearinsäureester, insbesondere

Stearinsäure-n-butylester und 2-Ethylhexansäure-2-ethylhexylester.

5 Beispiele für geeignete Dicarbonsäureester sind Adipinsäureester, insbesondere Dimethyladipat, Di-n-butyladipat, Di-n-octyladipat, Di-iso-octyladipat, auch als Bis-(2-ethylhexyl)adipat bezeichnet, Di-n-nonyladipat, Di-iso-nonyladipat und Ditridecyladipat; Bernsteinsäureester, insbesondere Di-n-octylsuccinat und Di-iso-octylsuccinat, und Di-(iso-nonyl)cyclohexan-1,2-dicarboxylat.

10 Der Anteil an den zuvor beschriebenen aprotischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln am Gesamtgewicht des Mittels beträgt in der Regel weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

20 Andererseits sind protische bzw. polare Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel zu nennen, z.B. Wasser, C₂-C₈-Monoalkohole wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Cyclohexanol und 2-Ethylhexanol, C₃-C₈-Ketone wie Diethylketon, t-Butylmethylketon und Cyclohexanon, sowie aprotische Amine, wie N-Methyl- und N-Octylpyrrolidon.

25 Der Anteil an den zuvor beschriebenen protischen bzw. polaren Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln am Gesamtgewicht des Mittels wird erfindungsgemäß gering gehalten und beträgt in der Regel weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-%.

30 Gemäß einer besonderen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Mittel, umfassend

35 (a) 2 bis 35 Gew.-% wenigstens eines Benzamidoxim-Derivats der Formel (I), vorzugsweise N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim oder N-Phenylacetyl-2-trifluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim, und gegebenenfalls 5 bis 25 Gew.-% Metrafenon, Epoxiconazol oder Pyraclostrobin, oder eines Gemisches aus 2 oder 3 dieser Wirkstoffe; und

40 (b) 5 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats, vorzugsweise eines alkoxylierten C10- oder C13-Oxoalkohols; sowie vorteilhafterweise

45 (c) 15 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Dazu werden zumindest Teile der Komponenten zusammengegeben. Hierbei ist zu beachten, daß Produkte, insbesondere handelsübliche Produkte, verwendet werden können, deren Bestandteile zu unterschiedlichen Komponenten beitragen können. Beispielsweise kann ein bestimmtes Tensid in einem aprotischen Lösungsmittel gelöst sein, so daß dieses Produkt zu den erfindungsgemäßen Komponenten (c1) und (c5) beitragen kann. Als Gemisch sind die zusammengegebenen Produkte dann in der Regel intensiv miteinander zu vermengen und erforderlichenfalls - z.B. im Falle von Suspensionen, zu vermahlen.

Das Vermengen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Homogenisieren mit geeigneten Vorrichtungen wie KPG- oder Magnetrührern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung erfindungsgemäßer Mittel bei den oben beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten.

Die Applikation der Mittel kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen. Dazu kann es erforderlich sein, zunächst eine Spritzbrühe zu bereiten, die dann z.B. mit einer fahrbaren Spritzmaschine mittels feinstverteilender Düsen appliziert wird. Die hierfür gebräuchlichen Geräte und Arbeitstechniken sind dem Fachmann bekannt.

Spritzfähige Brühen enthalten normalerweise 0,0001 bis 10, vorzugsweise 0,001 bis 5, und insbesondere 0,002 bis 2,0 Gew.-% an Wirkstoffkomponente (a). Zur Herstellung einer üblichen Spritzbrühe können beispielsweise 0,2 bis 5,0, vorzugsweise 0,3 bis 3,0 und insbesondere 0,35 bis 2,0 l eines Komponente (a) enthaltenden erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrats mit Wasser auf 10 bis 2000 l, vorzugsweise 50 bis 1500 l und insbesondere 100 bis 1000 l verdünnt werden. Der Spritzbrühe können gegebenenfalls 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% (bezogen auf Spritzbrühe) an weiteren Hilfsstoffen zugesetzt werden. Beispielhafte Stoffe für derartige Hilfsstoffe sind Stärke und Stärkederivate, z.B. eine Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Stärke (Nu-Film der Union Carbide Corp.) sowie Spreitmittel und Extender, wie Vapor Guard der Miller Chemical & Fertilizer Corp., zu nennen.

Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung sind Mengenangaben im allgemeinen auf das Gesamtgewicht des Mittels zu beziehen, sofern nicht anderes angegeben ist. Der Ausdruck "im wesentlichen" be-

zeichnet erfindungsgemäß in der Regel ein prozentuales Verhältnis von wenigstens 90 %, vorzugsweise von wenigstens 95 % und insbesondere von wenigstens 98 %.

- 5 Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung umfassen Begriffe wie Alkyl, Alkoxy, etc. geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen, vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, wobei die fettartigen Reste in der Regel 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 9 bis 16 Kohlenstoffatome, und die kürzern Reste, z.B. als Substituenten aromatischer Gruppen in der Regel 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen.

- 15 Der Begriffe "Alkenyl" und "Alkinyl" stehen für geradkettige oder verzweigte, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-fach ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen, vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, wobei die fettartigen Reste in der Regel 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 9 bis 16 Kohlenstoffatome, und die kürzern Reste, z.B. als Substituenten aromatischer Gruppen in der Regel 2 bis 10, insbesondere 2 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Insbesondere sind hier die Reste ein- oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren zu nennen.

- 25 Der Begriff "Halogen" steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor und vor allem für Chlor.

Es stehen beispielsweise:

- 30 - C₁-C₄-Alkyl für: Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl;
- 35 - C₅-C₄₀-Alkyl für: Lauryl, Stearyl oder Cetyl;
- 40 - C₁-C₄-Halogenalkyl für: einen C₁-C₄-Alkylrest wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, z.B. Trichlormethyl, Trifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2-Chlorpropyl oder 3-Chlorpropyl, insbesondere für 2-Fluorethyl oder 2-Chlorethyl;

45

- Cyano-C₁-C₄-alkyl für: z.B. Cyanomethyl, 1-Cyanoeth-1-yl, 2-Cyanoeth-1-yl, 1-Cyanoprop-1-yl, 2-Cyanoprop-1-yl, 3-Cyanoprop-1-yl, 1-Cyanoprop-2-yl oder 2-Cyanoprop-2-yl, insbesondere für Cyanomethyl oder 2-Cyanoethyl;
5
- C₁-C₄-Alkoxy für: Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, n-Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere für Methoxy oder Ethoxy;
- 10 - C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl für: durch C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt substituiertes C₁-C₄-Alkyl, also z.B. für Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl, n-Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl,
15 2-(Methoxy)ethyl oder 2-(Ethoxy)ethyl, insbesondere für Methoxymethyl oder 2-Methoxyethyl;
- C₂-C₆-Alkenyl für: z.B. Ethenyl, Prop-2-en-1-yl, n-Buten-4-yl, 1-Methyl-prop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl oder
20 2-Buten-1-yl, insbesondere für Prop-2-en-1-yl;
- C₃-C₆-Halogenalkenyl für: C₃-C₆-Alkenyl wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist, z.B. 2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl, 2,3-Dichlorallyl oder 3,3-Dichlorallyl, insbesondere für
25 2-Chlorallyl;
- C₂-C₆-Alkinyl für: z.B. Ethinyl, Prop-1-in-1-yl, Prop-2-in-1-yl, n-But-1-in-1-yl, n-But-1-in-3-yl, n-But-1-in-4-yl oder n-But-2-in-1-yl, insbesondere für
30 Prop-2-in-1-yl;
- C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl für: z.B. Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, (Cyclopropyl)ethyl, 1-(Cyclobutyl)ethyl, 1-(Cyclopentyl)ethyl, 1-(Cyclohexyl)ethyl, 1-(Cycloheptyl)ethyl, 1-(Cyclooctyl)ethyl, 2-(Cyclopropyl)ethyl oder 2-(Cyclobutyl)ethyl, insbesondere für Cyclopentylmethyl;
35
- 40 - Phenyl-C₁-C₆-alkyl für: z.B. Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylprop-1-yl, 2-Phenylprop-1-yl, 3-Phenylprop-1-yl, insbesondere für Benzyl oder 2-Phenylethyl;
- 45 - Thienyl-C₁-C₄-alkyl für: z.B. 2-Thienylmethyl, 3-Thienylmethyl oder 2-Thienylethyl;

- Pyrazolyl-C₁-C₄-alkyl für: z.B. 1-Pyrazolylmethyl, 2-Pyrazolylmethyl, 3-Pyrazolylmethyl oder 2-Pyrazolylethyl.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:
5

Beispiele 1: Biologische Wirksamkeit (kurative Bekämpfung von Weizenmehltau)

10

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden im Zweiblattstadium mit Sporen des Weizenmehltaus (Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici) bestäubt und solange im Gewächshaus kultiviert, bis der Vorbefall
15 durchschnittlich 20 % betrug. Dann wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Suspension oder Emulsion besprüht, welche die unten angegebenen Wirkstoffe und Adjuvantien enthielt. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 %
20 Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 85 % Cyclohexanon, und 5 % Emulgiermittel. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen wieder in das Gewächshaus zurückgeschoben. Die Versuchspflanzen wurden im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24° C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.
25 20 bzw. 30 Tage nach der Applikation wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Tabelle 1: %-Befall der Blätter nach Applikation der wässrigen Wirkstoffformulierung, die einer Aufwandmenge von 7,5 g Aktivsubstanz pro ha entsprach
30

	Wirkstoff	[g/ha]	Adjuvans	[g/ha]	% Befall (Tag 20)	% Befall (Tag 20)
35	Wirkstoff A	7,5			20	56
			Alkoxylat 1	200	47	81
			Alkoxylat 2	200	49	79
	Wirkstoff A	7,5	Alkoxylat 1	200	6	4
40	Wirkstoff A	7,5	Alkoxylat 2	200	10	11
	Wirkstoff A + Metrafenon	7,5 + 22,5			11	12
45	Wirkstoff A + Metrafenon	7,5 + 22,5	Alkoxylat 1	200	2	2

	Wirkstoff A + Metrafenon	7,5 + 22,5	Alkoxylat 2	200	8	6
5	Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol	7,5 + 22,5 + 18,75			8	9
10	Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol	7,5 + 22,5 + 18,75	Alkoxylat 1	200	2	2
15	Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol	7,5 + 22,5 + 18,75	Alkoxylat 2	200	4	2
20	Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol + Pyraclostrobin	7,5 + 22,5 + 18,75 + 22,5			5	4
25	Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol + Pyraclostrobin	7,5 + 22,5 + 18,75 + 22,5	Alkoxylat 1	200	2	2
30	Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol + Pyraclostrobin	7,5 + 22,5 + 18,75 + 22,5	Alkoxylat 2	200	4	3
35	Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol + Pyraclostrobin	7,5 + 22,5 + 18,75 + 22,5				
40	Wirkstoff A + Metrafenon + Epoxiconazol + Pyraclostrobin	7,5 + 22,5 + 18,75 + 22,5				
45	Unbehandelt				51	86

Wirkstoff A: N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim

Alkoxylat 1: C10-Oxoalkohol x 3 EO

Alkoxylat 2: C13-Oxoalkohol x 6 EO x 3 PO

Es ist klar ersichtlich, dass die verwendeten Alkoholalkoxylate die fungizide Wirkung der Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgemische ver-
5 stärken.

10

15

20

25

30

35

40

45

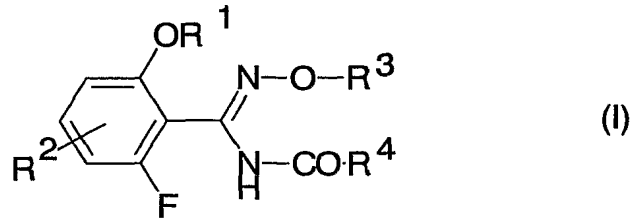
Patentansprüche

1. Mittel, umfassend

5

(a1) wenigstens ein Benzamidoxim-Derivat der Formel (I)

10



15

wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

R¹ Difluormethyl oder Trifluormethyl;

R² Wasserstoff oder Fluor;

20

R³ C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyano substituiert sein kann, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-Alkyl;

25

R⁴ Phenyl-C₁-C₆-alkyl, welches am Phenylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann, oder

Thienyl-C₁-C₄-alkyl, welches am Thienylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann, oder

Pyrazolyl-C₁-C₄-alkyl, welches am Pyrazolylring einen oder mehrere unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy ausgewählte Substituenten tragen kann.

30

35

(b1) wenigstens einen alkoxylierten Alkohol,

40

wobei dass Gewichtsverhältnis der Komponente (b1) zu (a1) wenigstens 0,5 beträgt.

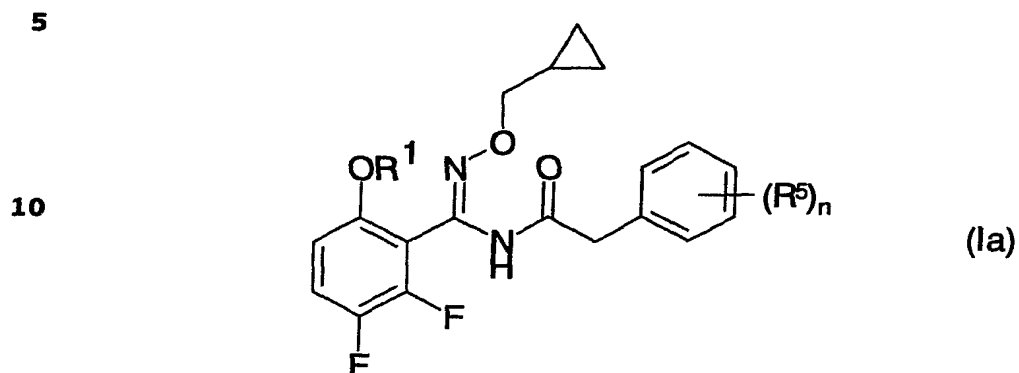
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente (b1) am Gesamtgewicht des Mittels größer ist als der Anteil der Komponente (a1).

45

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 9 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist.
- 5 4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkoxylierungsgrad 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 25, insbesondere 2 bis 15 und besonders bevorzugt 3 bis 12 beträgt.
- 10 5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der alkoxylierte Alkohol ausgewählt ist unter Alkoholalkoxylaten der Formel (II)
- $$15 \quad R^6-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-(C_pH_{2p}O)_z-H \quad (II)$$
- worin
- R^6 für C_5 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_{30} -Alkenyl steht;
- 20 m, n, p unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 2 bis 16, vorzugsweise für 2, 3, 4 oder 5 stehen;
- x, y, z unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 100 stehen; und
- 25 $x+y+z$ einem Wert von 1 bis 100 entspricht.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 2$ ist, der Wert von x größer als Null und $z = 0$ ist.
- 30 7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass y Null ist.
8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass y größer als Null ist.
- 35 9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 3$ ist.
- 10 10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von x zu y 1:1 bis 4:1 und insbesondere 1,5:1 bis 3:1 beträgt.
- 45 11. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 5$ ist.

12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Wert von x 1 bis 50 und vorzugsweise 4 bis 25 beträgt und der Wert von y 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2 beträgt.
- 5
13. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 2$ ist, die Werte von y und x jeweils größer als Null sind und $z = 0$ ist.
- 10
14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 3$ ist.
- 15
15. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von x zu y 1:10 bis 3:1 und insbesondere 1,5:1 bis 1:6 beträgt.
16. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 5$ ist.
- 20
17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Wert von x 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 2 beträgt und der Wert von y 3 bis 50 und vorzugsweise 4 bis 25 beträgt.
- 25
18. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol 2-Propylheptanol ist.
- 30
19. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol ein C13-Oxoalkohol ist.
- 35
20. Mittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der C13-Oxoalkohol erhältlich ist durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerbuten.
- 40
21. Mittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der C13-Oxoalkohol erhältlich ist durch Hydrierung von hydroformyliertem Dimerhexen.
- 45
22. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol ein C10-Oxoalkohol ist.
23. Mittel nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der C10-Oxoalkohol erhältlich ist durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerpropen.

24. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Benzamidoxim-Derivat eine Verbindung der Formel Ia



15 ist, wobei

R¹ wie oben definiert ist;

20 R⁵ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht; und

n 1, 2 oder 3 ist.

25 25. Mittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Benzamidoxim-Derivat N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim oder N-Phenylacetyl-2-trifluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim ist.

30 26. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend (a2) wenigstens ein weiteres Fungizid.

35 27. Mittel nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Fungizid ausgewählt ist unter Metrafenone, Epoxiconazol und Pyraclostrobin.

40 28. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend (c) weitere Hilfsmittel.

29. Mittel nach Anspruch 1, umfassend

45 (a) 2 bis 35 Gew.-% wenigstens eines Benzamidoxim-Derivats der Formel (I), vorzugsweise N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim

5 oder N-Phenylacetyl-2-trifluormethoxy-5,6-difluorbenzamid-(O-cyclopropylmethyl)-oxim, und gegebenenfalls 5 bis 25 Gew.-% Metrafenon, Epoxiconazol oder Pyraclostrobin, oder eines Gemisches aus 2 oder 3 dieser Wirkstoffe; und

- 10 (b) 5 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats, vorzugsweise eines alkoxylierten C10- oder C13-Oxoalkohols; sowie vorteilhafterweise
- (c) 15 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe.

30. Kit mit wenigstens zwei Behältnissen, wobei

- 15 (a1) ein erstes Behältnis wenigstens ein Benzamidoxim-Derivat der Formel (I) beinhaltet und das Benzamidoxim-Derivat wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist; und
- 20 (b1) ein zweites Behältnis wenigstens einen alkoxylierten Alkohol beinhaltet und der alkoxylierte Alkohol wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist.

25 31. Verwendung eines alkoxylierten Alkohols zur Verbesserung der fungiziden Wirkung eines Benzamidoxim-Derivats der Formel (I), wobei das Benzamidoxim-Derivat der Formel (I) wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist.

30 32. Verwendung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufwandmengen-Verhältnis von Alkoholalkoxylat zu Benzamidoxim-Derivat im Bereich von 0,5 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 50 : 1, insbesondere 1 : 1 bis 20 : 1 liegt.

35 33. Verwendung nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufwandmenge an Alkoholalkoxylat größer ist als die Aufwandmenge an Benzamidoxim-Derivat.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N37/52 A01N43/10 A01N43/56 A01N43/653
 //(A01N37/52, 47:24, 43:653, 35:04, 25:30), (A01N43/10, 25:30), (A01N43/56
 25:30), (A01N43/653, 35:04, 47:24, 25:30)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/14187 A (RHEINHEIMER JOACHIM ; BASF AG (DE); EICKEN KARL (DE); LORENZ GISELA (D) 25 March 1999 (1999-03-25) cited in the application page 1, line 15 - page 2, line 4 page 8, lines 40,41 page 10, lines 22-28 page 11, lines 44,45; examples 3,4	1-4, 24-26, 28,29
Y	EP 1 077 028 A (NIPPON SODA CO) 21 February 2001 (2001-02-21) cited in the application paragraph '0005! Tabelle 1, Vbdgn 25 - 29 und 31 - 34 paragraphs '0020!, '0024! ----- -/--	1-33



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2004

Date of mailing of the international search report

24/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/009122

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199802 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1998-014636 XP002302850 & JP 09 278605 A (AGRO KANESHO KK) 28 October 1997 (1997-10-28) abstract</p> <p>-----</p>	1-33
Y	<p>WO 03/022048 A (MURFITT ROGER CYRIL ; SYNGENTA LTD (GB); BELL GORDON ALASTAIR (GB); HA) 20 March 2003 (2003-03-20) page 1, line 32 - page 2, line 28 page 4, lines 5-8 page 5, lines 7-14, 27-29; examples 1, 3, 5, 6, 28</p> <p>-----</p>	1-33
Y	<p>WO 99/26472 A (HENKEL CORP) 3 June 1999 (1999-06-03) page 2, lines 4-19 page 3, lines 16-18 page 5, line 24 - page 7, line 9 page 8, lines 22-28</p> <p>-----</p>	1-33
Y	<p>WO 02/15697 A (BASF AG ; AVEN MICHAEL (DE); SIEVERDING EWALD (DE)) 28 February 2002 (2002-02-28) cited in the application page 1, lines 40, 41 page 3, line 16 - page 4, line 15</p>	1-33
X	<p>page 6, lines 17-24 Formulierungen A und B</p> <p>-----</p>	30
Y	<p>US 4 317 940 A (SCARDERA MICHAEL ET AL) 2 March 1982 (1982-03-02) column 2, lines 3-13 column 3, line 48; example 9</p> <p>-----</p>	1-17, 24-33
P, A	<p>WO 2004/000019 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); SCHERER MARIA (DE); HADEN EGON (DE);) 31 December 2003 (2003-12-31) page 1, line 9 - page 2, line 26 page 10, lines 8-10 page 11, line 46 - page 12, line 14</p> <p>-----</p>	24-29
A	<p>WO 01/77276 A (AUS DEM KAHMEN MARTIN ; BASF AG (DE); GUEMBEL HELMUT (DE); TAEGER KLAU) 18 October 2001 (2001-10-18) cited in the application page 2, lines 8-31</p> <p>-----</p>	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009122

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9914187	A	25-03-1999	AT 228499 T	15-12-2002
			AU 748905 B2	13-06-2002
			AU 9440098 A	05-04-1999
			BG 64124 B1	30-01-2004
			BG 104248 A	31-08-2001
			BR 9812515 A	25-07-2000
			CA 2304270 A1	25-03-1999
			CN 1432562 A	30-07-2003
			CN 1117074 B	06-08-2003
			DE 59806467 D1	09-01-2003
			DK 1017670 T3	16-12-2002
			WO 9914187 A1	25-03-1999
			EP 1017670 A1	12-07-2000
			ES 2188016 T3	16-06-2003
			HU 0003467 A2	28-02-2001
			JP 2001516740 T	02-10-2001
			NO 20001406 A	17-03-2000
			NZ 503594 A	31-08-2001
			PL 339359 A1	18-12-2000
			PT 1017670 T	30-04-2003
			RU 2192412 C2	10-11-2002
			SI 1017670 T1	30-04-2003
			SK 2882000 A3	07-11-2000
			TR 200000735 T2	21-07-2000
			US 2002133025 A1	19-09-2002
			US 2003120085 A1	26-06-2003
			US 6420605 B1	16-07-2002
			ZA 9808488 A	17-03-1999
EP 1077028	A	21-02-2001	DE 69909465 D1	14-08-2003
			DE 69909465 T2	29-01-2004
			EP 1077028 A1	21-02-2001
			EP 1319337 A1	18-06-2003
			EP 1319338 A1	18-06-2003
			EP 1319339 A1	18-06-2003
			EP 1319340 A1	18-06-2003
			EP 1319341 A1	18-06-2003
			EP 1319342 A1	18-06-2003
			EP 1444895 A1	11-08-2004
			WO 9956549 A1	11-11-1999
JP 9278605	A	28-10-1997	NONE	
WO 03022048	A	20-03-2003	BR 0212083 A	28-09-2004
			EP 1427280 A1	16-06-2004
			WO 03022048 A1	20-03-2003
WO 9926472	A	03-06-1999	AU 1373999 A	15-06-1999
			BR 9815109 A	10-10-2000
			CA 2311382 A1	03-06-1999
			EP 1033911 A1	13-09-2000
			JP 2001523690 T	27-11-2001
			PL 340691 A1	26-02-2001
			SK 7802000 A3	07-11-2000
			TR 200001487 T2	23-10-2000
			WO 9926472 A1	03-06-1999
			ZA 9810646 A	20-05-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009122

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0215697	A	28-02-2002	AT 270044 T	15-07-2004
			AU 1495802 A	04-03-2002
			BR 0113398 A	15-07-2003
			CA 2420217 A1	28-02-2002
			CN 1447650 T	08-10-2003
			CZ 20030842 A3	18-06-2003
			DE 60104126 D1	05-08-2004
			DE 60104126 T2	28-10-2004
			DK 1313370 T3	16-08-2004
			WO 0215697 A2	28-02-2002
			EP 1313370 A2	28-05-2003
			HU 0300808 A2	29-09-2003
			JP 2004506662 T	04-03-2004
			NZ 524298 A	28-05-2004
			SK 3522003 A3	05-08-2003
			TR 200401681 T4	23-08-2004
			US 2002045631 A1	18-04-2002
US 4317940	A	02-03-1982	NONE	
WO 2004000019	A	31-12-2003	WO 2004000019 A1	31-12-2003
WO 0177276	A	18-10-2001	DE 10017197 A1	11-10-2001
			AT 261489 T	15-03-2004
			AU 5477701 A	23-10-2001
			BR 0109882 A	03-06-2003
			CA 2406431 A1	04-10-2002
			CN 1427884 T	02-07-2003
			DE 50101659 D1	15-04-2004
			WO 0177276 A1	18-10-2001
			EP 1276841 A1	22-01-2003
			JP 2003530368 T	14-10-2003
			US 2003092587 A1	15-05-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N37/52 A01N43/10 A01N43/56 A01N43/653 //(A01N37/52, 47:24, 43:653, 35:04, 25:30), (A01N43/10, 25:30), (A01N43/56 25:30), (A01N43/653, 35:04, 47:24, 25:30) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/14187 A (RHEINHEIMER JOACHIM ; BASF AG (DE); EICKEN KARL (DE); LORENZ GISELA (D) 25. März 1999 (1999-03-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 15 - Seite 2, Zeile 4 Seite 8, Zeilen 40,41 Seite 10, Zeilen 22-28 Seite 11, Zeilen 44,45; Beispiele 3,4 -----	1-4, 24-26, 28,29
Y	EP 1 077 028 A (NIPPON SODA CO) 21. Februar 2001 (2001-02-21) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0005! Tabelle 1, Vbdgn 25 - 29 und 31 - 34 Absätze '0020!, '0024! ----- -/--	1-33
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. November 2004		24/11/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Klaver, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199802 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1998-014636 XP002302850 & JP 09 278605 A (AGRO KANESHO KK) 28. Oktober 1997 (1997-10-28) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1-33
Y	<p>WO 03/022048 A (MURFITT ROGER CYRIL ; SYNGENTA LTD (GB); BELL GORDON ALASTAIR (GB); HA) 20. März 2003 (2003-03-20) Seite 1, Zeile 32 - Seite 2, Zeile 28 Seite 4, Zeilen 5-8 Seite 5, Zeilen 7-14, 27-29; Beispiele 1, 3, 5, 6, 28</p> <p>-----</p>	1-33
Y	<p>WO 99/26472 A (HENKEL CORP) 3. Juni 1999 (1999-06-03) Seite 2, Zeilen 4-19 Seite 3, Zeilen 16-18 Seite 5, Zeile 24 - Seite 7, Zeile 9 Seite 8, Zeilen 22-28</p> <p>-----</p>	1-33
Y	<p>WO 02/15697 A (BASF AG ; AVEN MICHAEL (DE); SIEVERDING EWALD (DE)) 28. Februar 2002 (2002-02-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 40, 41 Seite 3, Zeile 16 - Seite 4, Zeile 15</p> <p>-----</p>	1-33
X	<p>Seite 6, Zeilen 17-24 Formulierungen A und B</p> <p>-----</p>	30
Y	<p>US 4 317 940 A (SCARDERA MICHAEL ET AL) 2. März 1982 (1982-03-02) Spalte 2, Zeilen 3-13 Spalte 3, Zeile 48; Beispiel 9</p> <p>-----</p>	1-17, 24-33
P, A	<p>WO 2004/000019 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); SCHERER MARIA (DE); HADEN EGON (DE);) 31. Dezember 2003 (2003-12-31) Seite 1, Zeile 9 - Seite 2, Zeile 26 Seite 10, Zeilen 8-10 Seite 11, Zeile 46 - Seite 12, Zeile 14</p> <p>-----</p>	24-29
A	<p>WO 01/77276 A (AUS DEM KAHMEN MARTIN ; BASF AG (DE); GUEMBEL HELMUT (DE); TAEGER KLAU) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 8-31</p> <p>-----</p>	1-33

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9914187 A	25-03-1999	AT 228499 T	15-12-2002
		AU 748905 B2	13-06-2002
		AU 9440098 A	05-04-1999
		BG 64124 B1	30-01-2004
		BG 104248 A	31-08-2001
		BR 9812515 A	25-07-2000
		CA 2304270 A1	25-03-1999
		CN 1432562 A	30-07-2003
		CN 1117074 B	06-08-2003
		DE 59806467 D1	09-01-2003
		DK 1017670 T3	16-12-2002
		WO 9914187 A1	25-03-1999
		EP 1017670 A1	12-07-2000
		ES 2188016 T3	16-06-2003
		HU 0003467 A2	28-02-2001
		JP 2001516740 T	02-10-2001
		NO 20001406 A	17-03-2000
		NZ 503594 A	31-08-2001
		PL 339359 A1	18-12-2000
		PT 1017670 T	30-04-2003
		RU 2192412 C2	10-11-2002
		SI 1017670 T1	30-04-2003
		SK 2882000 A3	07-11-2000
		TR 200000735 T2	21-07-2000
		US 2002133025 A1	19-09-2002
		US 2003120085 A1	26-06-2003
		US 6420605 B1	16-07-2002
		ZA 9808488 A	17-03-1999
EP 1077028 A	21-02-2001	DE 69909465 D1	14-08-2003
		DE 69909465 T2	29-01-2004
		EP 1077028 A1	21-02-2001
		EP 1319337 A1	18-06-2003
		EP 1319338 A1	18-06-2003
		EP 1319339 A1	18-06-2003
		EP 1319340 A1	18-06-2003
		EP 1319341 A1	18-06-2003
		EP 1319342 A1	18-06-2003
		EP 1444895 A1	11-08-2004
		WO 9956549 A1	11-11-1999
JP 9278605 A	28-10-1997	KEINE	
WO 03022048 A	20-03-2003	BR 0212083 A	28-09-2004
		EP 1427280 A1	16-06-2004
		WO 03022048 A1	20-03-2003
WO 9926472 A	03-06-1999	AU 1373999 A	15-06-1999
		BR 9815109 A	10-10-2000
		CA 2311382 A1	03-06-1999
		EP 1033911 A1	13-09-2000
		JP 2001523690 T	27-11-2001
		PL 340691 A1	26-02-2001
		SK 7802000 A3	07-11-2000
		TR 200001487 T2	23-10-2000
		WO 9926472 A1	03-06-1999
		ZA 9810646 A	20-05-1999

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0215697	A	28-02-2002	AT	270044 T	15-07-2004
			AU	1495802 A	04-03-2002
			BR	0113398 A	15-07-2003
			CA	2420217 A1	28-02-2002
			CN	1447650 T	08-10-2003
			CZ	20030842 A3	18-06-2003
			DE	60104126 D1	05-08-2004
			DE	60104126 T2	28-10-2004
			DK	1313370 T3	16-08-2004
			WO	0215697 A2	28-02-2002
			EP	1313370 A2	28-05-2003
			HU	0300808 A2	29-09-2003
			JP	2004506662 T	04-03-2004
			NZ	524298 A	28-05-2004
			SK	3522003 A3	05-08-2003
			TR	200401681 T4	23-08-2004
			US	2002045631 A1	18-04-2002
US 4317940	A	02-03-1982	KEINE		
WO 2004000019	A	31-12-2003	WO	2004000019 A1	31-12-2003
WO 0177276	A	18-10-2001	DE	10017197 A1	11-10-2001
			AT	261489 T	15-03-2004
			AU	5477701 A	23-10-2001
			BR	0109882 A	03-06-2003
			CA	2406431 A1	04-10-2002
			CN	1427884 T	02-07-2003
			DE	50101659 D1	15-04-2004
			WO	0177276 A1	18-10-2001
			EP	1276841 A1	22-01-2003
			JP	2003530368 T	14-10-2003
			US	2003092587 A1	15-05-2003